Доклады Академии Наук СССР 1934
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

Р. О. КУЗЬМИН

К ТЕОРИИ ИЗГИБАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 8 VII 1934*)

Рассмотрим сегмент, отсеченный плоскостью, которую примем за плоскость XOY, от поверхности положительной кривизны. Предположим, что сферическое изображение сегмента помещается на полушаре, расположенном на плоскости XOY. Будем изменять сегмент так, чтобы его основание оставалось в плоскости XOY, а длины дуг, проведенных на его поверхности, оставались бы без изменения. При этом координаты x, y, z точек поверхности сегмента можно считать функциями начальных значений x и y для этих точек и параметра t. Предположим, что эти функции имеют производные по параметру.

При сделанных предположениях единственное возможное изменение сегмента состоит в движении его как твердого тела параллельно плоскости XOY.

Для доказательства прежде всего, пользуясь неизменностью величины $dx^2 + dy^2 + dz^2$, получаем известное (1) равенство:

$$dx\,dx_1 + dy\,dy_1 + dz\,dz_1 = 0. \qquad [1]$$

Здесь дифференцирование относится к движению точки по поверхности, а x_1, y_1 и z_1 означают производные x, y, z, по параметру, взятые при $t = 0$.

В равенстве [1] можно принять за независимые переменные x и y. В таком случае получается:

$$dx_1 = \alpha\,dx + \beta\,dy; \quad dy_1 = \gamma\,dx + \delta\,dy; \quad dz = p\,dx + q\,dy;$$
$$dz_1 = p_1\,dx + q_1\,dy. \qquad [2]$$

Здесь, α, β, γ, δ, p, q, p_1, q_1 — соответствующие частные производные. Подставляя [2] в [1], без труда находим равенства:

$$\alpha = -pp_1; \quad \beta + \gamma = pq_1 + p_1 q; \quad \delta = -qq_1. \qquad [3]$$

Пользуясь известными условиями:

$$\frac{\partial\delta}{\partial x} = \frac{\partial\gamma}{\partial y}; \qquad \frac{\partial\alpha}{\partial y} = \frac{\partial\beta}{\partial x}, \qquad [4]$$

легко получить равенство:

$$\frac{\partial^2\delta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\alpha}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}(\beta + \gamma). \qquad [5]$$

Последнее с помощью [3] можно переписать в таком виде:

$$\frac{\partial^2 qq_1}{dx^2} + \frac{\partial^2 pp_1}{dy^2} = \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial y}(pq_1 + p_1 q). \qquad [6]$$

После выполнения дифференцирования отсюда получается:

$$tr_1 - 2ss_1 + rt_1 = 0 \qquad [7]$$

Здесь r, s, t, r_1, s_1, t_1 — частные производные второго порядка по переменным x и y от функций z и z_1. Равенство [7] представляет для неизвестной функции z_1 линейное уравнение в частных производных. Оно не содержит самой неизвестной функции и притом эллиптического типа, так как поверхность сегмента имеет положительную кривизну.

Согласно теореме, принадлежащей Пикару ([2]), z_1, будучи интегралом уравнения [7], достигает своего наибольшего и наименьшего значения на контуре. Но в силу сделанных предположений там $z_1 = 0$.

Поэтому и вообще $z_1 = 0$.

Поэтому $p_1 = 0$ и $q_1 = 0$, а из равенства [2] и [3] получается:

$$\alpha = 0, \quad \beta + \gamma = 0, \quad \delta = 0; \quad dx_1 = \beta\, dy; \quad dy_1 = -\beta\, dx. \qquad [8]$$

При этом [4] и равенство $\gamma = -\beta$ показывает, что β должно быть постоянной величиной относительно x и y. Интегрируя [8], находим:

$$x_1 = x_0 + \beta y; \quad y_1 = y_0 - \beta x. \qquad [9]$$

Здесь x_0 и y_0 — постоянные интегрирования.

Равенство [9] показывает, что изменение сегмента в начальный момент совпадает с вращением вокруг центра x_0, y_0 с угловой скоростью β.

Так как всякий момент можно принимать за начальный, а изменение поверхности, при котором в каждый момент существует мгновенный центр вращения и скорость вращения, есть движение твердого тела параллельно плоскости, то теорема доказана.

Предыдущее доказательство применяется без всяких изменений и в том случае, если сегмент ограничен кривой двоякой кривизны, лишь бы перемещения краев его были параллельны плоскости, а сферическое отображение сегмента по нормалям было бы целиком расположено на полушаре, основание которого параллельно смещениям краевых точек.

Последнее условие не существенно. Выражая координаты точек изменяющейся поверхности через параметры u, v и время t и выбирая параметры u и v подходящим образом, мы приходим к обобщенному уравнению [7]. Оно тоже относится к типу Пикара.

Таким образом получается теорема:

Если точки края сегмента поверхности с положительной кривизной, изменяющейся без изменения длины линий на ней, перемещаются параллельно плоскости, то сам сегмент движется как твердое тело параллельно той же плоскости.

В частном случае, когда края сегмента стягиваются в точку, получаем теорему: *единственные непрерывные изменения поверхности с положительной кривизной, с сохранением длин дуг, являются движениями поверхности как твердого тела.*

Эта теорема принадлежит Либману. Доказательство ее приводится в известной книге Бляшке. ([3]).

Научно-исследовательский институт
математики и механики
Ленинградского университета.

Поступило
8 VII 1934.

MATHÉMATIQUES

SUR LA THÉORIE DE LA DÉFORMATION DES SURFACES

Par R. KUZMIN

(*Presenté par S. Bernstein, de l'Académie, le 8. VII. 1934*)

Le théorème que je démontre dans cette note est le suivant. Si S est une portion d'une surface à courbure positive, limitée par un contour C, déformée de telle manière que les déplacements des points de C soient parallèles à un plan, les longueurs des lignes sur S restant inaltérées, dans ces conditions la déformation de S se réduit à un simple déplacement. Comme cas particulier nous avons le théorème de L. Liebmann sur l'inflexibilité des surfaces fermées convexes.

Institut de Mathématiques et de Mécanique
de l'Université de Léningrad.

Manuscrit reçu
le 8. VII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] Darboux. Leçons sur la théorie générale des surfaces. IV. [2] Picard. Traité d'analyse. II, 1893, § 23. [3] W. Blaschke. Vorlesungen über Differentialgeometrie. 1924, I, § 77.

АЭРОДИНАМИКА

Д. Ю. ПАНОВ

О НЕКОТОРЫХ СЛУЧАЯХ ТОЧНОГО РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ, СВЯЗАННЫХ С ИЗГИБОМ ПРИЗМАТИЧЕСКОГО СТЕРЖНЯ СИММЕТРИЧНОГО СЕЧЕНИЯ

(*Представлено академиком С. А. Чаплыгиным 27 V 1934*)

1. При решении задач, связанных с изгибом призматического стержня симметричного профиля, весьма важную роль играет уравнение:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = \frac{Q}{I}\left[\frac{\sigma}{1+\sigma} y - f(y) + C\right], \qquad [1]$$

из которого определяется функция напряжений $\varphi(x, y)$, при граничном условии

$$\varphi = 0 \qquad [2]$$

вдоль кривой

$$x^2 - f(y) = 0, \qquad [3]$$

ограничивающей поперечное сечение стержня.

Решая уравнение [1] при условии [2] в полиномах, легко получить методом неопределенных коэффициентов* те контуры

$$x^2 - f(y, C) = 0, \qquad [4]$$

для которых такое решение возможно, если считать C произвольным. Но в этом случае мы имеем, вообще говоря, решение не классической задачи

* Подробная статья по этому вопросу будет помещена в Трудах ЦАГИ.

изгиба, а некоторой другой задачи — об одновременном изгибе поперечной силой и закручивании стержня некоторым моментом (1).

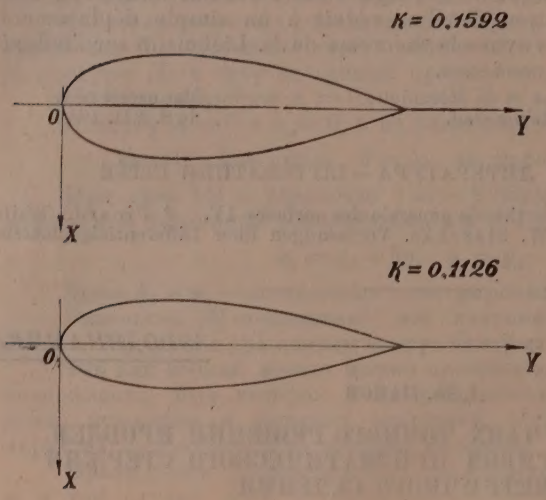
Чтобы найти решения „классической задачи изгиба", или задачи об отыскании центра жесткости, на C необходимо наложить добавочные ограничения в виде условий:

а) Для решения классической задачи:

$$\iint (xY_z - yX_z)\,dx\,dy + Qy_0 = 0, \qquad [5]$$

где

$$X_z = \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{Q}{2I}\left[x^2 - f(y)\right], \qquad Y_z = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$



б) Для отыскания центра жесткости:

$$C + \frac{\sigma}{1+\sigma}\,y_0 = 0, \qquad [6]$$

где y_0 — координата центра тяжести сечения стержня. Определяя C из условий [5] или [6], мы получаем некоторые уже вполне определенные контуры [4], для которых проблема изгиба или задача об отыскании центра жесткости может быть точно решена с функцией напряжений в виде полинома.

2. В нашей заметке (1) была указана функция

$$\varphi(x, y) = \frac{Q}{8I}\left[x^2 + \alpha y^3 + \beta y^2 + \frac{1}{3\alpha}\left\{\left(\beta - \frac{1-3\sigma}{1+\sigma}\right)(\beta+1) - 12C\alpha\right\} y + \gamma\right] \left[y + \frac{1}{3\alpha}\left(\beta - \frac{1-3\sigma}{1+\sigma}\right)\right], \qquad [7]$$

удовлетворяющая уравнению [1] с граничным условием [2] на контуре

$$x^2 + \alpha y^3 + \beta y^2 + \frac{1}{3\alpha}\left\{\left(\beta - \frac{1-3\sigma}{1+\alpha}\right)(\beta+1) - 12C\alpha\right\} y + \gamma = 0 \qquad [8]$$

при любых α, β и γ. Подобрав подходящие значения α, β, γ и C в функции некоторого параметра k, мы получаем из [8] контур

$$x^2 = ky(1-y)^2$$

весьма интересный для приложений, ввиду его большого сходства с винтовыми и крыловыми симметричными профилями. Можно указать значения k, при которых для этого контура точно решаются указанные выше задачи. Так как

$$\iint (xY_z - yX_z)\,dx\,dy = -Q\left[\frac{19}{78} + \frac{1}{6k}\left(\frac{1-3\sigma}{1+\sigma}\right)\right],$$

$$C = \frac{1 - 3\sigma - 6\sigma k - 7(1+\sigma)k^2}{36(1+\sigma)k},$$

$$y_0 = \frac{3}{7},$$

имеем из условия [5]:

$$K_{\text{I}} = \frac{91}{101}\,\frac{1-3\sigma}{1+\sigma}, \qquad [9]$$

а из условия [6]:

$$K_{\text{II}} = \frac{-10\sigma + \sqrt{49 - 98\sigma - 47\sigma^2}}{7(1+\sigma)}. \qquad [10]$$

При $\sigma = 0.28$ [значение, принятое Дэнканом как среднее для стали (2)] имеем:

$$K_{\text{I}} = 0.1126; \qquad K_{\text{II}} = 0.1592,$$

что соответствует профилям, изображенным на фигуре.

Координата центра жесткости для случая $K = K_{\text{II}}$ может быть найдена по формуле Дэнкана-Лейбензона:

$$\bar{y} = -\frac{\iint (xY_z - yX_z)\,dx\,dy}{Q} = 0.3744.$$

Центральный аэро-гидродинамический
институт им. Н. Е. Жуковского.
Москва.

Поступило
27 V 1934.

AERODYNAMICS

ON SOME CASES OF EXACT SOLUTION OF PROBLEMS RELATING TO THE FLEXURE OF A PRISMATIC BEAM OF SYMMETRICAL SECTION

By D. Panov

(*Communicated by S. Caplygin, Member of the Academy, 27. V. 1934*)

1. In solving problems relating to the flexure of a prismatic beam of symmetrical section the following equation is of great importance:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = \frac{Q}{I}\left[\frac{\sigma}{1+\sigma}y - f'(y) + C\right], \qquad [1]$$

whence the stress function $\varphi(x, y)$ with the boundary conditions

$$\varphi = 0 \qquad [2]$$

along the curve

$$x^2 - f(y) = 0 \qquad [3]$$

limiting the cross section of the beam, may be determined.

Solving the equation [1] with the condition [2] in a polynomial form, using the method of indeterminate coefficients,** it is easy to get the contours

$$x^2 - f(y, C) = 0, \qquad [4]$$

for which such a solution is possible, assuming C to be an arbitrary quantity But generally in this case we get the solution not of the classical problem of flexure but of some other problem — that of the simultaneous flexure of the beam due to a lateral force and torsion due to a certain moment (1).

In order to get the solution of the 'classical problem of flexure' or of the problem of finding the flexural centre, additional limiting conditions of the type given below must be imposed on C:

a) For the solution of the classical problem

$$\iint (xY_z - yX_z)\,dx\,dy + Qy_0 = 0, \qquad [5]$$

where

$$X_z = \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{Q}{2I}[x^2 - f(y)], \qquad Y_z = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

* Отрицательное значение k отброшено.

** A full description of the solution of this problem by this method will be given in the Transactions of the Central Aero-Hydrodynamical Institute.

b) For the determination of the flexural centre

$$C+\frac{\sigma}{1+\sigma}y_0=0, \qquad [6]$$

where y_0 is the coordinate of the centroid of the beam section. Determining C from the condition [5] or [6], we get some quite definite contours [4], for which hte problem of flexure or of determining the flexural centre may be exactly solved with the stress function as a polynomial.

2. In reference (1) the following function was given:

$$\varphi(x,y)=\frac{Q}{8I}\left[x^2+\alpha y^3+\beta y^2+\frac{1}{3\alpha}\left\{\left(\beta-\frac{1-3\sigma}{1+\sigma}\right)(\beta+1)-12C\alpha\right\}y+\gamma\right]\times$$

$$\times\left[y+\frac{1}{3\alpha}\left(\beta-\frac{1-3\sigma}{1+\sigma}\right)\right], \qquad [7]$$

satisfying the equation [1] with the boundary condition [2] on the contour

$$x^2+\alpha y^3+\beta y^2+\frac{1}{3\alpha}\left\{\left(\beta-\frac{1-3\sigma}{1+\sigma}\right)(\beta+1)-12C\alpha\right\}y+\gamma=0 \qquad [8]$$

for any values of α, β, γ. Selecting suitable values of α, β, γ and C in terms of some parameter k we obtain from the condition [8], the contour

$$x^2=ky(1-y)^2,$$

which is of great interest from the standpoint of its practical application, in view of its similarity to symmetrical aerofoils. The values of the parameter k giving exact solutions of the above mentioned contour may be stated. Since

$$\int\int(xY_z-yX_z)\,dx\,dy=-Q\left[\frac{19}{78}+\frac{1}{6k}\left(\frac{1-3\sigma}{1+\sigma}\right)\right],$$

$$C=\frac{1-3\sigma-6\sigma k-7(1+\sigma)k^2}{36(1+\sigma)k},$$

$$y_0=\frac{3}{7},$$

we get from the condition [5]

$$K_I=\frac{91}{101}\frac{1-3\sigma}{1+\sigma}, \qquad [9]$$

and from the condition [6]:**

$$K_{II}=\frac{-10\sigma+\sqrt{49-98\sigma-47\sigma^2}}{7(1+\sigma)}. \qquad [10]$$

In case of $\sigma=0.28$ [the value assumed by W. Duncan to be an average value for steels (2)] we get

$$K_I=0.1126, \qquad K_{II}=0.1592,$$

which corresponds to the profiles shown in the above figure.

The coordinate of the flexural centre for the case $K=K_{II}$ may be obtained using the Duncan-Leibenzon formula:

$$\bar{y}=-\frac{\int\int(xY_z-yX_z)\,dx\,dy}{Q}=0.3744.$$

Central Aero-Hydrodynamical Institute.
Moscow.

Received
27. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1 Д. Ю. Панов. ДАН, 1934, т. III, № 3, стр. 168. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, v. III, № 3, p. 171. 2 W. I. Duncan. Reports & Memoranda, № 1444, 1932, p. 68.

** The negative of k is omitted.

ФИЗИКА

Ю. А. КРУТКОВ
член-корреспондент Академии Наук

О ЛИНЕЙНЫХ ЗАДАЧАХ ТЕОРИИ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ. II

4. В первой части этой работы (1) (цитируется здесь как I) мы свели нашу задачу к интегрированию системы (см. I [13], [13^1])

$$\frac{d\lambda_r}{dt}=\sum_s b_{sr}\lambda_s-v_r,\qquad \frac{d\mu_r}{dt}=\sum_s c_{sr}\lambda_s, \tag{1}$$

$$\frac{dz}{dt}=\chi(\lambda_r)-\sum_s \lambda_s Q_s(t). \tag{2}$$

Но [1] система присоединенная (адъюнгированная) к системе „механических уравнений“

$$\frac{dv_r}{dt}+\sum_s (b_{rs}v_s+c_{rs}x_s)=0,\qquad \frac{dx_r}{dt}=v_r \tag{3}$$

(см. I [1]), т. е., если мы перепишем [3] в общем виде

$$\dot{y}_r=\sum_{s=1}^{2n} p_{rs}y_s, \qquad (r=1,2,\ldots,2n) \tag{3'}$$

то [1] есть система

$$\dot{\xi}_r=-\sum_{s=1}^{2n} p_{sr}\xi_s. \qquad (r=1,2,\ldots,2n) \tag{1'}$$

Из [1'] и [3'], как известно, сразу следует:

$$\sum_r y_r\xi_r=\text{const}. \tag{4}$$

Таким образом если нам известны $2n$ независимых частных решений $y_r^{(\alpha)}$ $(r,\alpha=1,2,\ldots 2n)$ „механических уравнений“, то имеем:

$$\sum_r y_r^{(\alpha)}\xi_r=A_\alpha \tag{4'}$$

(см. I [14]) и отсюда ξ_r, которые нам нужны для квадратуры [2].

5. Дабы выяснить себе почему получилась именно присоединенная система, нужно принять во внимание уравнение в частных производных для Φ (см. I [8]). Если отбросить в нем 2 последних члена в правой части, что соответствует пропуску в первых уравнениях [3] членов, содержащих систематические и случайные силы, то в новых обозначениях имеем:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t}=\sum_{r,s} p_{sr}\xi_s\frac{\partial\Phi}{\partial\xi_r}. \tag{5}$$

С другой стороны (см. I [11]),

$$f(y_r,t)=\frac{1}{(2\pi i)^{2n}}\int\ldots\int\exp\left[\sum_r \xi_r y_r\right]\Phi(\xi_r,t)\,d\xi, \tag{6}$$

откуда

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\frac{1}{(2\pi i)^{2n}}\int\ldots\int\exp\left[\sum_r \xi_r y_r\right]\frac{\partial\Phi}{\partial t}\,d\xi, \tag{7}$$

или

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\frac{1}{(2\pi i)^{2n}}\sum_{r,s} p_{sr}\int\ldots\int\exp\left[\sum_j \xi_j y_j\right]\xi_s\frac{\partial\Phi}{\partial\xi_r}\,d\xi. \tag{7'}$$

Но мы имеем:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\xi_r}\sum_s p_{sr}\xi_s\exp\left[\sum_j \xi_j y_j\right]=\frac{\partial}{\partial\xi_r}\Phi\exp\left[\sum_j \xi_j y_j\right]\sum_s p_{sr}\xi_s-$$

$$-\Phi\left\{y_r\sum_s p_{sr}\xi_s+p_{rr}\right\}\exp\left[\sum_j \xi_j y_j\right].$$

Поверхностный интеграл, получающийся при применении теоремы о расхождении, должен исчезать (2). Таким образом имеем:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{1}{(2\pi i)^{2n}} \sum_r \int \cdots \int \exp\left[\sum_j \xi_j y_j\right] \Phi\left(p_{rr} + y_r \sum_s p_{sr}\xi_s\right) d\xi, \qquad [7'']$$

т. е.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\sum_r p_{rr} f - \sum_{r,s} p_{sr}\, y_r \frac{\partial f}{\partial y_s}, \qquad [8]$$

так как при дифференцировании f по y_s (см. [6]) под интегралом появляется ξ_s. [8] можно переписать так (см. [3']):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_r \frac{\partial f y_r}{\partial y_r} = 0, \qquad [8']$$

а это уравнение непрерывности для f. Оно следует сразу из уравнения I [5], которое теперь гласит:

$$f(y_r, t+\tau) = f(y_r - \dot{y}_r\tau, t)\,(1 - \tau\sum_r p_{rr}) - f(y_r, t), \qquad [9]$$

если отбросить систематические и случайные силы; т. е. (до членов порядка τ^2):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -f\sum_r p_{rr} - \sum_r \frac{\partial f}{\partial y_r}\dot{y}_r.$$

6.* Вернемся к простейшему примеру — линейному вибратору (I 3).

В I мы выписали характеристическую функцию Φ. Теперь мы хотим дать выражения для функций распределения фаз, скоростей и смещений. Пусть для $t = 0$

$$f(v, x, 0) = g(v, x);$$

тогда поступая также, как в случае свободной частицы (3), получаем для $f(v, x, t)$ выражение:

$$f(v,x,t) = \frac{1}{(2\pi i)^2}\int\int\int\int \exp\Big[\Omega + \lambda v + \mu x - \\ - \frac{\lambda(h+\alpha)-\mu}{2\alpha} e^{-(h+\alpha)t}\{v_0 + (h-\alpha)x_0\} + \\ + \frac{\lambda(h-\alpha)-\mu}{2\alpha} e^{-(h-\alpha)t}\{v_0 + (h+\alpha)x_0\}\Big] g(v_0, x_0)\, d\lambda\, d\mu\, dv_0\, dx_0 \qquad [10]$$

(обозначения см. I). Чтобы получить функцию распределения скоростей нужно положить $\mu = 0$ и отбросить одно интегрирование (4). Мы имеем:

$$\Omega|_{\mu=0} = \lambda^2 \frac{h}{8a\alpha^2}\Big[(h+\alpha)(1 - e^{-2(h-\alpha)t}) + (h-\alpha)(1 - e^{-2(h+\alpha)t}) - \\ - \frac{2}{h}\left(1 - e^{-2ht}\right)\Big] \qquad [11]$$

или

$$\Omega|_{\mu=0} = \frac{hL}{8a\alpha^2}\lambda^2.$$

Линейный в λ член в показателе имеет коэффициентом

$$V = v - \frac{h+\alpha}{2\alpha} e^{-(h+\alpha)t}\{v_0 + (h-\alpha)x_0\} + \frac{h-\alpha}{2\alpha} e^{-(h-\alpha)t}\{v_0 + (h+\alpha)x_0\}. \qquad [12]$$

* При вычислениях, относящихся к этому параграфу, я пользовался помощью аспиранта Академии С. Умарова из Самарканда, которому выражаю свою благодарность. Помогал также аспирант ЛГУ И. И. Гребенщиков.

После элементарной выкладки получаем:

$$f_1(v,t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int f_1(v,t;\, v_0, x_0)\, g(v_0, x_0)\, dv_0\, dx_0, \qquad [13]$$

где (5)
$$f_1(v,t;\, v_0, x_0) = \sqrt{\frac{2a\alpha^2}{\pi hL}}\, \exp\left[-\frac{2a\alpha^2}{hL}\, V^2\right]. \qquad [14]$$

Это верно, если систематическая сила De^{ikt} равна нулю. Если этого нет, то к V прибавляется член

$$\frac{D}{2\alpha}\left[\frac{(h-\alpha)(e^{ikt} - e^{-(h-\alpha)t})}{h-\alpha+ik} - \frac{(h+\alpha)(e^{ikt} - e^{-(h+\alpha)t})}{h+\alpha+ik}\right]. \qquad [15]$$

Для функции распределения смещений имеем соответственно (5):

$$f_2(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int f_2(x,t;\, v_0, x_0)\, g(v_0, x_0)\, dv_0\, dx_0, \qquad [16]$$

$$f_2(x,t;\, v_0, x_0) = \sqrt{\frac{2a\alpha^2}{\pi hM}}\, \exp\left[-\frac{2a\alpha^2}{hM}\, X^2\right], \qquad [17]$$

причем
$$M = \frac{1 - e^{-2(h+\alpha)t}}{h+\alpha} + \frac{1 - e^{-2(h-\alpha)t}}{h-\alpha} - \frac{2(1 - e^{-2ht})}{h}, \qquad [18]$$

$$X = x + \frac{1}{2\alpha}\, e^{-(h+\alpha)t}\left\{v_0 + (h-\alpha)\, x_0\right\} - \frac{1}{2\alpha}\, e^{-(h-\alpha)t}\left\{v_0 + (h+\alpha)\, x_0\right\}. \qquad [19]$$

Для $D \neq 0$ к X прибавляется еще член

$$\frac{D}{2\alpha}\left[\frac{e^{ikt} - e^{-(h+\alpha)t}}{h+\alpha+ik} - \frac{e^{ikt} - e^{-(h-\alpha)t}}{h-\alpha+ik}\right]. \qquad [20]$$

Для функции распределения фаз получаем:

$$f(v,x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int f(v,x,t;\, v_0, x_0)\, g(v_0, x_0)\, dv_0\, dx_0, \qquad [21]$$

где
$$f(v,x,t;\, v_0, x_0) = \frac{1}{2\pi\sqrt{4AB - \Gamma^2}}\, \exp\left[-\frac{BV^2 + AX^2 - \Gamma VX}{4AB - \Gamma^2}\right] \qquad [22]$$

Здесь V и X имеют прежнее значение, а A, B, Γ равны *

$$A = \frac{hL}{8a\alpha^2}, \quad B = \frac{hM}{8a\alpha^2}, \quad \Gamma = \frac{h}{4a\alpha^2}\left[-(1 - e^{-2(h+\alpha)t}) - (1 - e^{-2(h-\alpha)t}) + 2(1 - e^{-2ht})\right]. \qquad [23]$$

Для $t \to \infty$ имеем $\Gamma \to 0$. Рассмотрение этого предельного случая не представляет затруднений. Он достигается практически для f_1 и f_2 одновременно в противоположность к свободной частице (4). Заметим еще, что наши формулы годятся как для затухающего периодического, так и для апериодического движения вибратора.

Физический институт Академии Наук
и Физический институт
Ленинградского университета.

Поступило
20 VI 1934.

---

* Эти формулы известны М. А. Леонтовичу в Москве уже сравнительно давно:

ÜBER DIE LINEAREN PROBLEME DER THEORIE DER BROWNSCHEN BEWEGUNG. II

Von G. KRUTKOW

korrespondierendem Mitglied der Akademie

4. Wir haben im ersten Teil dieser Arbeit(1) (weiter unten zitiert als I) unsere Aufgabe zurückgeführt auf die Lösung des Systems (I [13], [13′])

$$\frac{d\lambda_r}{dt}=\sum_s b_{sr}\lambda_s-\mu_r,\quad \frac{d\mu_r}{dt}=\sum_s c_{sr}\lambda_s, \tag{1}$$

$$\frac{dz}{dt}=\chi(\lambda_r)-\sum_s \lambda_s Q_s(t). \tag{2}$$

Nun ist [1] das zu den „mechanischen Gleichungen“

$$\frac{dv_r}{dt}+\sum_s (b_{rs}v_s+c_{rs}x_s)=0,\quad \frac{dx_r}{dt}=v_r \tag{3}$$

(I [1]) adjungierte System, d. h. schreiben wir [3] allgemein als

$$\dot{y}_r=\sum_{s=1}^{2n} p_{rs}y_s, \qquad (r=1,2,\ldots,2n) \tag{3′}$$

so ist [1] das System

$$\dot{\xi}_r=-\sum_{s=1}^{2n} p_{sr}\xi_s, \qquad (r=1,2,\ldots,2n) \tag{1′}$$

Aus [1′] und [3′] folgt bekanntlich sofort

$$\sum_r y_r\xi_r=\text{const.} \tag{4}$$

Sind uns also die $2n$ unabhängigen partikulären Lösungen $y_r^{(\alpha)}$ $(r,\alpha=1,2,\ldots,2n)$ der „mechanischen Gleichungen“ bekannt, so hat man

$$\sum_r y_r^{(\alpha)}\xi_r=A_\alpha \tag{4′}$$

(I [14]) und daraus die ξ_r, die wir benötigen um die Quadratur [2] auszuführen.

5. Um nun zu begreifen, warum eben das adjungierte System gewonnen wurde, müssen wir die partielle Differentialgleichung für Φ (I [8]) heranziehen. Lassen wir darin die letzten zwei Glieder rechts weg, was dem entspricht, dass in den ersten Gleichungen [3] die systematischen und zufälligen Kräfte weggelassen sind (I [1]), so lautet sie in der neuen Bezeichnungsweise

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t}=\sum_{r,s} p_{sr}\xi_s\frac{\partial\Phi}{\partial\xi_r}. \tag{5}$$

Andrerseits ist (I [11]

$$f(y_r,t)=\frac{1}{(2\pi i)^{2n}}\int\cdots\int\exp\left[\sum_r \xi_r y_r\right]\Phi(\xi_r,t)\,d\xi, \tag{6}$$

also

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\frac{1}{(2\pi i)^{2n}}\int\cdots\int\exp\left[\sum_r \xi_r y_r\right]\frac{\partial\Phi}{\partial t}\,d\xi \tag{7}$$

oder

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\frac{1}{(2\pi i)^{2n}}\sum_{r,s} p_{sr}\int\cdots\int\exp\left[\sum_j \xi_j y_j\right]\xi_s\frac{\partial\Phi}{\partial\xi_r}\,d\xi. \tag{7′}$$

Nun ist

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \xi_r} \sum_s p_{sr} \xi_s \exp\left[\sum_j \xi_j y_j\right] = \frac{\partial}{\partial \xi_r} \Phi \exp\left[\sum_j \xi_j y_j\right] \sum_s p_{sr} \xi_s -$$

$$- \Phi \left\{ y_r \sum_s p_{sr} \xi_s + p_{rr} \right\} \exp\left[\sum_j \xi_j y_j\right].$$

Das Flächenintegral, das wir durch Anwendung des Divergenztheorems gewinnen, soll verschwinden (2). Wir haben also

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{1}{(2\pi i)^{2n}} \sum_r \int \cdots \int \exp\left[\sum_j \xi_j y_j\right] \Phi \left(p_{rr} + y_r \sum_s p_{sr} \xi_s \right) d\xi, \qquad [7'']$$

d. h.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\sum_r p_{rr} f - \sum_{r,s} p_{sr} y_r \frac{\partial f}{\partial y_s}, \qquad [8]$$

da bei Differentiation von f nach y_s (s. [6]) ein ξ_s unter dem Integral erscheint. [8] kann geschrieben werden (s. [3']):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_r \frac{\partial f \dot{y}_r}{\partial y_r} = 0 \qquad [8']$$

und ist die Kontinuitätsgleichung für die Verteilungsfunktion f. Sie folgt sofort aus der Gleichung I [5], die jetzt lautet:

$$f(y_r, t+\tau) = f(y_r - \dot{y}_r \tau, t)(1 - \tau \sum_r p_{rr}) - f(y_r, t), \qquad [9]$$

wenn man die systematischen und zufälligen Kräfte fortlässt; also (bis auf Glieder der Ordnung τ^2).

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -f \sum_r p_{rr} - \sum_r \frac{\partial f}{\partial y_r} \dot{y}_r.$$

6.* Wir kehren nun zu dem einfachsten Beispiel — dem linearen Vibrator — zurück (I 3.). Wir haben in I die charakteristische Funktion Φ hingeschrieben. Wir wollen nun die Verteilungsfunktionen für die Phasen, Geschwindigkeiten und Verrückungen angeben. Hat man für $t=0$

$$f(v, x, 0) = g(v, x),$$

so wird, wenn man ganz ebenso verfährt, wie im Falle des freien Teilchens (3), folgender Ausdruck für $f(v, x, t)$ gewonnen

$$f(v,x,t) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \int\int\int\int \exp\Big[\Omega + \lambda v + \mu x -$$

$$- \frac{\lambda(h+\alpha)-\mu}{2\alpha} e^{-(h+\alpha)t} \{ v_0 + (h-\alpha) x_0 \} + \qquad [10]$$

$$+ \frac{\lambda(h-\alpha)-\mu}{2\alpha} e^{-(h-\alpha)t} \{ v_0 + (h+\alpha) x_0 \} \Big] g(v_0, x_0)\, d\lambda\, d\mu\, dv_0\, dx_0.$$

(für die Bezeichnungen s. I). Um die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeiten abzuleiten müssen wir $\mu = 0$ setzen und eine Integration unterdrücken (4). Man hat

$$\Omega|_{\mu=0} = \lambda^2 \frac{h}{a} \frac{1}{8\alpha^2} \Big[(h+\alpha)(1 - e^{-2(h-\alpha)t}) + (h-\alpha)(1 - e^{-2(h+\alpha)t}) - \qquad [11]$$

$$- \frac{2}{h} (h^2 - \alpha^2)(1 - e^{-2ht}) \Big]$$

oder

$$\Omega|_{\mu=0} = \frac{hL}{8a\alpha^2} \lambda^2. \qquad [11']$$

* Bei den Rechnungen zu dieser Nummer hat mich der Aspirant der Akademie S. Umarov aus Samarkand in dankenswerter Weise unterstützt. Auch I. I. Grebenščikov, Aspirant der hiesigen Universität, hat mitgeholfen.

Das in λ lineare Glied im Exponenten hat den Beiwert

$$V = v - \frac{h+\alpha}{2\alpha} e^{-(h+\alpha)t}\{v_0 + (h-\alpha)x_0\} + \frac{h-\alpha}{2\alpha} e^{-(h-\gamma)t}\{v_0 + (h+\alpha)x_0\}. \quad [12]$$

Nach einer elementaren Rechnung erhält man

$$f_1(v,t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int f_1(v,t;v_0,x_0)\, g(v_0,x_0)\, dv_0\, dx_0 \quad [13]$$

mit (5)

$$f_1(v,t_0;v_0,x_0) = \sqrt{\frac{2a\alpha^2}{\pi h L}} \exp\left[-\frac{2a\alpha^2}{hL} V^2\right]. \quad [14]$$

Dies gilt wenn die systematische Kraft De^{ikt} gleich Null ist. Ist dies nicht der Fall, so kommt zu V noch das Glied

$$\frac{D}{2\alpha}\left[\frac{(h-\alpha)(e^{ikt} - e^{-(h-\alpha)t})}{h-\alpha+ik} - \frac{(h+\alpha)(e^{ikt} - e^{-(h+\alpha)t}}{h+\alpha+ik}\right] \quad [15]$$

hinzu. Für die Verteilungsfunktion der Verrückungen hat man entsprechend (5):

$$f_2(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int f_2(x,t;v_0,x_0)\, g(v_0,x_0)\, dv_0\, dx_0, \quad [16]$$

$$f_2(x,t;v_0,x_0) = \sqrt{\frac{2a\alpha^2}{\pi h M}} \exp\left[-\frac{2a\alpha^2}{hM} X^2\right], \quad [17]$$

wobei

$$M = \frac{1-e^{-2(h+\alpha)t}}{h+\alpha} + \frac{1-e^{-2(h-\alpha)t}}{h-\alpha} - \frac{2(1-e^{-2ht})}{h}, \quad [18]$$

$$X = x + \frac{1}{2\alpha} e^{-(h+\gamma)t}\{v_0 + (h-\alpha)x_0\} - \frac{1}{2\alpha} e^{-(h-\alpha)t}\{v_0 + (h+\alpha)x_0\} \quad [19]$$

ist. Für $D \neq 0$ kommt zu X noch der Summand

$$\frac{D}{2\alpha}\left[\frac{e^{ikt} - e^{-(h+\alpha)t}}{h+\alpha+ik} + \frac{e^{ikt} - e^{-(h-\alpha)t}}{h-\alpha+ik}\right] \quad [20]$$

hinzu. Für die Verteilungsfunktion der Phasen hat man

$$f(v,x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int f(v,x,t;v_0,x_0)\, g(v_0,x_0)\, dv_0\, dx_0 \quad [21]$$

mit

$$f(v,x,t;v_0,x_0) = \frac{1}{2\pi\sqrt{4AB-\Gamma^2}} \exp\left[-\frac{BV^2 + AX^2 - \Gamma VX}{4AB-\Gamma^2}\right], \quad [22]$$

wo V und X die frühere Bedeutung und A, B, Γ die Werte haben:*

$$A = \frac{hL}{8a\alpha^2}, \quad B = \frac{hM}{8a\alpha^2}, \quad \Gamma = \frac{h}{4a\alpha^2}\left[-(1-e^{-2(h+\alpha)t}) - (1-e^{-2(h-\alpha)t}) + 2(1-e^{-2ht})\right]. \quad [23]$$

Für $t \to \infty$ hat man $\Gamma \to 0$. Die Betrachtung dieses Grenzfalles bereitet keine Schwierigkeiten. Er wird praktisch von f_1 und f_2 zu gleicher Zeit erreicht im Gegensatz zum freien Teilchen (4). Wir wollen noch hervorheben, dass unsere Formeln wie für die gedämpfte periodische, so auch für die aperiodische Bewegung des Vibrators gelten.

Die physikalischen Institute
der Akademie und der Universität
Leningrad.

Eingegangen
d. 20. VI. 1934.

* M. Leontovič in Moskau befindet sich schon längere Zeit im Besitze dieser Formeln.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] ДАН, 1934, I, № 8, стр. 479. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, I, № 8. S. 482. [2] Phys. Z. d. Sowjetunion, 5 (1934), S. 298 (55). [3] ДАН, 1934, II, № 2, стр. 87. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, I, № 2, S. 90. [4] ДАН, 1934. I, № 7, стр. 394. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, I, № 7, S. 397. [5] L. S. Ornstein and W. R. van Wijk. Physica, I (1934), p. 235, где наши [14] и [17] получаются совсем другим путем; формула (21) стр. 248. искажена тремя опечатками (wo unsere [14] und [17] auf ganz anderem Wege abgeleitet werden; die Formel (21), S. 248 enthält drei Druckfehler).

ФИЗИКА

И. КУРЧАТОВ, Л. МЫСОВСКИЙ, Г. ЩЕПКИН и А. ВИБЕ

ЭФФЕКТ ФЕРМИ В ФОСФОРЕ

(*Представлено академиком А. Ф. Иоффе, 7 VII 1934*)

Ферми [1] обнаружил, что после обстрела нейтронами, испускаемыми бериллием под действием α-частиц, ряда элементов, в том числе и фосфора, последний оказывается β-радиоактивным. Период полураспада для фосфора оказался по измерениям Ферми равным 3 часам. Путем химических операций Ферми показал, что получающийся β-радиоактивный элемент является изотопом кремния, т. е. реакцию этого ядерного преобразования можно записать следующим образом.

$$\begin{aligned} p^{31} + n^1 &= Si^{31} + H^1 \\ Si^{31} &= p^{31} + \bar{e} \end{aligned} \qquad [1]$$

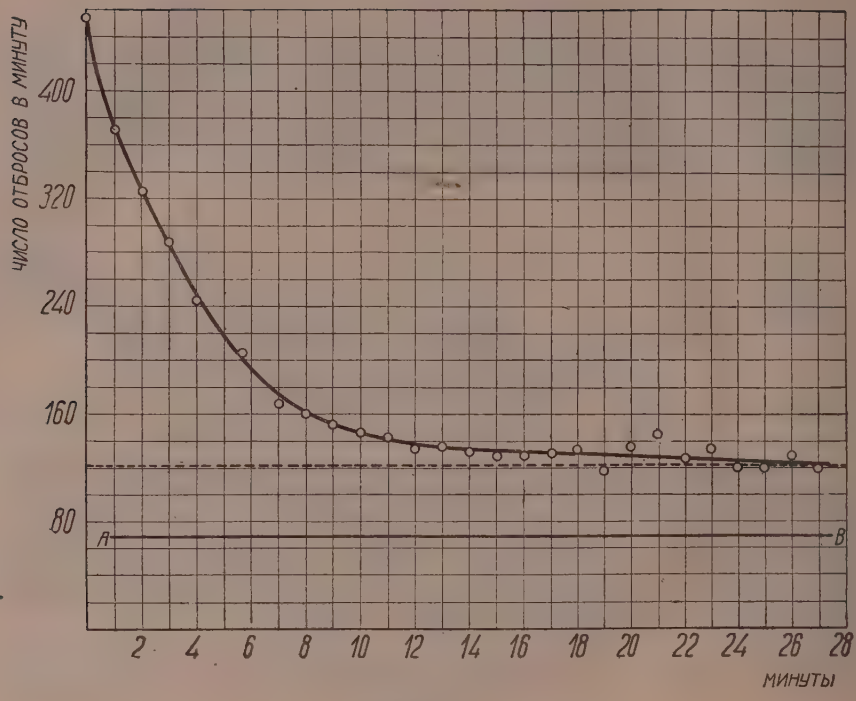
Занимаясь исследованием этой реакции, мы обнаружили, что фосфор после облучения нейтронами, дает радиоактивность с еще одним периодом в 3 минуты.

В наших опытах источником нейтронов служила небольшая стеклянная ампулка, наполненная эманацией радия (500 милли-кюри) и порошком бериллия.

Исследование β-радиоактивности производилось со счетчиком Гейгера-Мюллера, импульсы которого передавались через ламповый усилитель на механическое реле. Окошко счетчика поверхностью в 5 см^2 было закрыто медной фольгой толщиной в 10 μ. Мишень приготовлялась из порошка красного фосфора и вазелина в виде густой замазки, которая наносилась слоем в 2 мм на тонкий лист бумаги. При облучении бумага плотно оборачивалась вокруг ампулки, а затем переносилась на окошко счетчика. Отдельно было испытано, что приготовленная таким образом мишень без фосфора после облучения не дает остаточной радиоактивности.

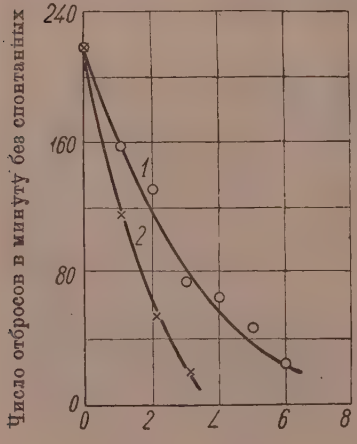
На фиг. 1 представлена кривая, изображающая зависимость числа отбросов в счетчике от времени для фосфорной пластинки, которая облучалась в течение 10 минут. Прямая AB представляет спонтанные отбросы в счетчике, число которых на протяжении всего опыта оставалось постоянным.

Как видно из фиг. 1, для этого времени облучения интенсивность первой малопериодной группы в 6 раз больше интенсивности второй группы с бо́льшим периодом. При экстраполяции на бесконечно большое



Фиг. 1.

время облучения, интенсивность первой группы будет в семь раз меньше интенсивности второй. Как известно [2], у фосфора существует только один изотоп, с атомным весом 31. Возникает вопрос о том, в результате каких процессов получаются радиоактивные вещества с малым периодом. Можно было бы думать, что в случае облученного нейтронами фосфора мы имеем дело с двумя последовательными превращениями, первое из которых идет с периодом в 3 минуты, а второе с периодом в 3 часа. В этом случае, однако, интенсивность первой группы должна была бы быть значительно больше, если предполагать одинаковый характер поглощения фосфором частиц обеих групп. Только в том случае если части первой группы поглощаются сильнее, можно было бы согласовать установленную интенсивность излучения первой и второй группы с предположением о последовательных превращениях.



Фиг. 2.

Мы исследовали поглощение каждой группы частиц, вставляя между мишенью

и счетчиком тонкие слои меди. В одном случае производился счет отбросов за первую минуту от мишени, которая облучалась в течение 10 минут (кривая 1, фиг. 2), во втором — счет отбросов был начат через 20 минут после облучения (кривая 2, фиг. 2). Как видим, излучение первой группы является более жестким.

Таким образом, предположение о последовательных превращениях непригодно для объяснения полученных результатов.

Ферми (2) установил, что в алюминие-хлоре и некоторых других радиоактивное вещество получается в результате вылета α-частицы из захватившего нейтрон ядра. Можно было думать, что такой процесс возможен и для ядра фосфора, и таким образом при облучении фосфора, возможна не только реакция [1], но и реакция с излучением α-частиц.

$$\begin{aligned} P^{31} + n^1 &= Al^{28} + He^4 \\ Al^{28} &= Si^{28} + \bar{e} \end{aligned} \qquad [2]$$

В этом случае наша первая группа частиц должна быть приписана радио-алюминию.

Последний элемент получается из кремния при облучении его нейтронами согласно уравнению:

$$\begin{aligned} Si^{28} + n^1 &= Al^{28} + H^1 \\ Al^{28} &= Si^{28} + \bar{e} \end{aligned} \qquad [3]$$

причем период полураспада радио-алюминия оказывается равным, как и в нашем случае, 3 минутам.

Таким образом, при захвате нейтрона ядром фосфора, реакция расщепления идет по двум веткам с излучением α-частиц и протонов. Существование такой ветки было установлено Коккрофтом и Уолтоном (3) для бора и лития при обстреле дейтонами.

В заключение укажем значение вероятностей реакций [1], [2] и [3]. Эти значения приблизительно оказываются равными 15 : 1 : 2, если учесть большую жесткость излучения первой группы фосфора по сравнению со второй. Для определения относительной вероятности реакции [3] нами было исследовано в тех же условиях опыта, что и для фосфора, излучение облученной нейтронами мишени из кремния.

P. S. Нам после окончания исследования стала известной работа Кюри, Жолио и Прейсверка (Comptes Rendus, 198, 2089, 1934), в которой авторы высказывают аналогичные нашим предположения о распаде ядра фосфора, захватившего нейтрон.

Ленинградский физико-технический институт и Государственный радиевый институт.

Поступило 7 VII 1934.

FERMI EFFECT IN PHOSPHORUS

By I. KURČATOV, L. MYSOVSKIJ, G. ŠČEPKIN, AND A. WIEBE

(*Communicated by A. Ioffe, Member of the Academy, 7. VII. 1934*)

Fermi (1) has found that after bombardment with neutrons, emitted by beryllium under the action of α-particles, of a series of elements, among them also phosphorus, the latter appears to be β-radioactive. The half-period of disintegration of phosphorus turned out, according to the measurements of Fermi, to be equal to 3 hours. By means of chemical reactions Fermi has shown that the obtained β-radioactive element is an isotope of silicium, i. e. the reaction of this nuclear transformation can be written in the following manner:

$$p^{31} + n^1 = Si^{31} + H^1$$
$$Si^{31} = p^{31} + \bar{e}. \qquad [1]$$

On examination of this reaction we have found that phosphorus after having been bombarded with neutrons gives a radioactivity with still another period of 3 minutes.

In our experiments a small glass ampulla filled with radium emanation (500 millicurie) and beryllium powder served as a source of neutrons.

The investigation of the β-radioactivity was carried out with a counter of Geiger-Müller whose impulses were transferred to a mechanical relay by means of a valve amplifier. The window of the counter of the area of 5 sm^2 was covered with a copper foil, 10 μ thick. The target was prepared of red phosphorus powder and vaseline in the form of a thick paste with which a thin sheet of paper was coated, the layer of paste being 2 mm thick. On bombardment, the paper was closely wrapped around the ampulla and then transferred on the window of the counter. It was separately proved that a target thus prepared without phosphorus, when bombarded, gives no residual radioactivity.

In fig. 1 there is shown a curve illustrating the dependence of the number of deflexions of the counter upon time for a phosphorus plate bombarded during 10 minutes. The straight line represents spontaneous deflexions of the counter, the number of which remained constant during the whole experiment.

As is evident from fig. 1 (p. 222), the intensity of the first group with a small period is for this temporary bombardment 6 times greater than that of the second group with the greater period. On extrapolating to the infinite time of bombardment, the intensity of the first group will be 7 times smaller than that of the second one. As is well known, there exists only one isotope of phosphorus with the atomic weight 31. There arises the question: which processes lead to radioactive substances with a small period? It would seem that in the case of phosphorus bombarded by neutrons we have to do with two subsequent transformations, the first of which has a period of 3 minutes, and the second one a period of 3 hours. However, in this case the intensity should be considerably greater, if we assume the character of the absorption of particles of both groups by phosphorus to be the same. Only if the particles of the first group were absorbed more strongly, we could reconcile the established intensity of radiation of the first and second groups with the assumption of subsequent transformations.

We investigated the absorption of every group of particles, placing thin copper foils between the target and the counter. In one case the deflexion caused by a target bombarded during 10 minutes were recorded in the first minute (curve 1 of fig 2), in the other case we began to record the deflexion 20 minutes after the bombardment (curve 2 of fig. 2). As is to be seen, the radiation of the first group is harder.

Thus the assumption of subsequent transformations is useless for explaining the obtained results.

Fermi [2] has established that in aluminium-chlorine and some other substances the radioactive substance is obtained as a result of the escape of α-particles from the nucleus having caught a neutron. It would seem that such a process is also possible in the case of a nucleus of phosphorus, and thus on bombardment of phosphorus not only reaction [1] is possible, but also a reaction with emission of α-particles.

$$\begin{aligned} p^{31} + n^1 &= Al^{28} + He^4 \\ Al^{28} &= Si^{28} + \bar{e} \end{aligned} \qquad [2]$$

In this case our first group of particles must be ascribed to radio-aluminium.

The latter element is obtained from silicium on bombarding it with neutrons according to the equation:

$$\begin{aligned} Si^{28} + n^1 &= Al^{28} + H^1 \\ Al^{28} &= Si^{28} + \bar{e}. \end{aligned} \qquad [3]$$

The half-period of disintegration of radio-aluminium appears to be equal, as in our case, to 3 minutes.

Thus when a neutron is caught by the nucleus of phosphorus, the reaction of branching out proceeds along two branches with the emission of α-particles and protons. The existence of such a branch was established by Cockroft and Walton [3] for boron and lithium on bombardment with deutons.

In conclusion we will state the probability value of the reactions [1], [2], and [3]. These values are approximately equal to 15:1:2, if we take into account the greater hardness of the radiation of the first group of phosphorus, as compared with the second one. For the purpose of determining the relative probability of the reaction [3], we have investigated, under the same conditions as those for phosphorus, the radiation of a silicium target bombarded with neutrons.

P. S. After this investigation has been completed, we became acquainted with the paper of Curie, Joliot, and Preiswerck (Comptes Rendus, 198, 2089, 1934), in which the authors express an analogous assumption of the disintegration of the nucleus of phosphorus having caught a neutron.

Leningrad Physico-Technical Institute
and State Institute of Radioactivity.

Received
7. VII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Fermi. Nature, 133, 757, 1934. [2] Fermi, Nature, 133, 898, 1934. [3] Cockroft and Walton. Proc. Roy. Soc., 144, 704, 1934.

ФИЗИКА

Б. КУРЧАТОВ, И. КУРЧАТОВ, Г. ЩЕПКИН и А. ВИБЕ.

ЭФФЕКТ ФЕРМИ В АЛЮМИНИИ

(*Представлено академиком А. Ф. Иоффе 8 VII 1934*)

Ферми установил, что после обстрела нейтронами алюминия последний становится радиоктивным. Период полураспада β-активного вещества оказался по его измерениям равным 12 минутам. В наших исследованиях этого эффекта мы пользовались нейтронами, выбиваемыми из бериллия α-частицами эманации радия и ее продуктов распада. Методика наших исследований описана ранее.* Мы обнаружили, что кроме первой группы с периодом полураспада в 12 минут, облученный нейтронами алюминий дает довольно интенсивное излучение с большим периодом полураспада (бо́льшим 12 часов).

Анализ излучения первой группы магнитным полем показывает, что оно представляет собой поток быстрых β-частиц. О величине энергии этих частиц можно судить из данных по измерению поглощения в тонких слоях меди, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Число слоев меди между счетчиком и активным источником. Толщина каждого слоя 0.075 мм	0	1	2	3	4
Число отбросов в счетчике	600	350	180	60	10

В случае естественной радиоактивности β-распад обычно сопровождается γ-излучением. Последнее было установлено нами и для исследуемого случая искусственной радиоактивности облученного нейтронами алюминия.

Для обнаружения γ-лучей мы взяли большую массу облученного материала. В этих опытах регистрация γ-квантов производилась счетчиком Гейгера-Мюллера со стенкой толщиной в 3 мм. На указанный счетчик надевался цилиндрический алюминиевый стакан высотой в 110 мм с внешним и внутренним диаметрами соответственно равными 135 мм и 53 мм.

Между счетчиком и алюминиевым стаканом оставлялся зазор, в который могли помещаться свинцовые цилиндрические фильтры для исследования поглощения испускаемых источником γ-лучей. Как показали опыты, γ-излучение падает с тем же периодом 12 минут, как и β-излучение первой группы. Сопоставление числа отбросов в счетчике (130 в минуту) в этих условиях опыта с числом испускаемых β-частиц (500 в минуту) слоем облученного нейтронами алюминия дает приблизительно один γ-квант на каждый распад.

О жесткости получающегося γ-излучения можно судить по данным, приведенным в табл. 2. Для выяснения природы β-радиоактивного элемента с периодом полураспада в 12 минут нами были произведены химические опыты. В своей последней статье Ферми указывает, что при облучении алюминия нейтронами получается радио натрий. Однако, наши предварительные опыты, проделанные еще до ознакомления с вышеука-

* И. Курчатов, Л. Мысовский, Г. Щепкин и А. Вибе. ДАН, 1934, т. III, № 4, стр. 221.

занной статьей, делали более вероятные допущения о том, что этот элемент есть радио-магний. Нижеописанные опыты подтверждают это предположение. Облученный в течение 30 минут пакет алюминиевых листочков весом от 2.5 до 3 грамм быстро растворялся в подогретой соляной кислоте. После этого к раствору примешивалось небольшое количество (0.4 грамма) хлористого магния ($MgCl_2\ 6H_2O$) и затем прибавлялся избыток раствора едкого калия. В результате алюминий оставался в растворе в виде алюмината, а магний выпадал в виде гидроокиси. Последняя быстро отфильтровывалась, промывалась и испытывалась на активность. Продолжительность всех перечисленных операций составляла 10—15 минут. Обычно в осадке оставалось до 50% ожидаемой активности. Определение периода полураспада показало, что он равен также 12 минутам. В дальнейших опытах выяснилось, что прибавление хлористого магния не является необходимым. Та же реакция, произведенная без этой примеси, оставляла фильтровальную бумагу активной. Повидимому в опыте имеет место абсорбция из щелочного раствора гидроокиси радио-магния. Фильтрация исходного кислого раствора алюминия не давала активного остатка на фильтре. Точно также при прибавлении большого избытка сегнетовой соли, препятствующего осаждению гидроокиси магния в щелочном растворе, фильтр оказывался не активным.

Таблица 2

Число слоев свинца между счетчиком и алюминиевым стаканом. Толщина каждого слоя 1.8	0	1	2	3
Число отбросов в счетчике	135	117	103	95

Из последних опытов видна существенная роль чисто абсорбционных процессов. Эти процессы могли привести к тому, что осажденная гидроокись магния оказывается активной не за счет наличия в ней радио-магния, а других радио-активных элементов, в частности натрия. Чтобы исключить эту возможность перед осаждением гидроокиси, мы прибавляли к раствору избыток азотнокислого натрия. Осадок оказывался и в этих случаях активным, что исключает возможность приписывать первую радиоактивную группу, получающуюся при облучении алюминия нейтронами, радио-натрию.

На основании полученных экспериментальных данных ядерные реакции в случае облучения нейтронами алюминия могут быть для первой группы написаны следующим образом:

$$Al^{27} + n^1 \rightarrow RaMg^{27} + H^1$$
$$RaMg^{27} \rightarrow Al^{27} + \varepsilon + h\nu.$$

Что касается второй группы с большим периодом, то ее повидимому следует приписать радио-натрию, что соответствовало бы такому же разветвлению реакции при обстреле ядер нейтронами, как и установленное нами для случая фосфора.

В заключение приносим нашу большую благодарность Заведующему мастерскими института И. Я. Яковлеву за помощь в работе.

Физико-технический институт.
Ленинград.

Поступило
8 VII 1934.

THE FERMI EFFECT IN ALUMINIUM

By B. KURČATOV, I. KURČATOV, G. ŠČEPKIN, and A. WIEBE

(*Communicated by A. Joffe, Member of the Academy, 8. VII. 1934*)

Fermi has shown that aluminium becomes radioactive under the bombardment of neutrons. He found the period of half-decomposition of the β-active substance, by measurements, to be equal to 12 minutes. The authors in their investigation of this effect used neutrons liberated from beryllium, α-particles from radium emanation and its disintegration products. The method used in this investigation has been described in an earlier paper.* It was found that besides the first group with a period of half-decomposition of 12 minutes, aluminium under the effect of neutrons gives a rather intense radiation with a long decomposition period (over 12 hours).

The analysis of the radiation of the first group by means of magnetic field shows that it consists of an emission of high-speed β-particles. An idea of the energy of these particles may be obtained from the results of measurements of absorption in thin layers of copper tabulated below.

Table 1

Number of layers of copper between the counter and the active source. Thickness of each layer 0.075 mm	0	1	2	3	4
Number of throws in counter	600	350	180	60	10

In the case of natural radioactivity β-disintegration is usually accompanied by γ-radiation. The latter was found by the authors to be also the case in the artificial radioactivity of aluminium exposed to the bombardment of neutrons. For the detection of the γ-rays a large mass of the bombarded material was taken. In these experiments the γ-quanta were registered by means of the Geiger-Muller counter with a 3 mm partition. The counter was surrounded by a cylindrical aluminium jar, 110 mm high and outside and inside diameters of 135 and 53 mm respectively.

Between the aluminium jar and the counter remained a gap in which could be placed cylindrical lead filters for the investigation of the absorption of the γ-rays emitted by the source. Experiments have shown that the γ-rays had the same period of 12 minutes as the β radiation of the first group. From the number of throws of the counter (130 per minute) under these experimental conditions and the number of β-particles (500 p. m.) emitted by the layer of aluminium bombarded by neutrons, about one γ-quanta for every decomposition was obtained.

The hardness of the γ-radiation may be judged from the data in the following table.

Table 2

Number of lead layers between the counter and the aluminium jar. Thickness of each layer 1.8 mm	0	1	2	3
Number of throws in counter	135	117	103	95

* I. Kurčatov, L. Mysovskij, G. Ščepkin, and A. Wiebe, C. R. Acad. Sci. URSS V. III № 4, P. 224.

In order to investigate the β-radioactive element with the decomposition half-period of 12 minutes chemical tests were made. Fermi points out in his last paper that the bombardment of aluminium by neutrons produces radio-sodium. The preliminary experiments, however, carried out by the authors, before the publication of the above paper, seemed to indicate that this element was probably radio-magnesium. The experiments described below confirm this assumption. A packet of aluminium foil weighing from 2.5—3 g after a 30 minutes treatment rapidly disolved in hydrochloric acid slightly heated. To the solution was first added a small amount (0.4 g) of magnesium chloride ($MgCl_2 6H_2O$) and then an excess of caustic potash in solution. As a result the aluminium remained in solution in the form of an aluminate and the magnesium was precipitated in the form of a hydroxide. The latter was rapidly filtered, washed, and tested for activity. All these operations took about 10—15 minutes. The deposit usually retained up to 50% of the expected activity. The determination of the period of half-decomposition showed that it was also equal to 12 minutes. Further experiments showed that the addition of magnesium chloride was not necessary. The same reaction without this admixture left the filtering paper active. It looks as if an absorption of radio-magnesium hydroxide from the alkaline solution took place in the experiment. The filtration of the original acid solution of aluminium did not give an active deposit of the filter. Similarly, when an excess of Roschelle salt was added, which prevented the precipitation of the hydroxide of magnesium in the alkaline solution, the filter appeared to be inactive.

These experiments show the important part played by the purely absorptive processes. These processes might have been the reason for the precipitated hydroxide of magnesium becoming active due not to the presence of radio-magnesium, but of other radio-active elements, in particular sodium. In order to eliminate this possibility before the precipitation of the hydroxide, an excess of sodium nitrate was added to the solution. The deposit appeared to be active in these cases as well, which excludes the possibility of ascribing the first radioactive group obtained by bombarding aluminium with neutrons to radio-sodium.

On the basis of the experimental data obtained, the nucleus reaction in the case of the bombardment of aluminium by neutrons may be written for the first group as follows.

$$Al^{27} + n^1 \rightarrow RaMg^{27} + H^1$$
$$RaMg^{27} \rightarrow Al^{27} + \varepsilon + h\nu$$

As regards the second group with the longer period, it should probably be ascribed to radio-sodium, which would correspond to the same development of the reaction of the nuclei bombarded by neutrons as that established in the case of prosphorus.

In conclusion the authors wish to express their sincere thanks to the head of the institute shop, I. Jakovlev, for his assistance in this work.

Physico-Technical Institute.
Leningrad

Received.
8. VII. 1934

ФИЗИКА

Л. МЫСОВСКИЙ, П. КУРЧАТОВ, Н. ДОБРОТИН и И. ГУРЕВИЧ.

ВОЗМОЖНОСТЬ РАСЩЕПЛЕНИЯ ЯДЕР НЕЙТРОНАМИ С ИСПУСКАНИЕМ ТРЕХ ТЯЖЕЛЫХ ЧАСТИЦ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 10 VII 1934*)

До сих пор на опыте наблюдалось, что при расщеплении ядер нейтронами испускается только одна тяжелая частица.

Мы в двух случаях при бомбардировке нейтронами наблюдали картину расщепления с одновременным появлением трех тяжелых частиц. Из них один случай наблюдался в камере Вильсона, наполненной воздухом с парами этилового спирта. Источником нейтронов служила ампулка, наполненная эманацией радия (около 200 милликюри) с бериллием. В камере снимались следы ядер отдачи из парафиновой пластинки (1), Всего было снято около 70 000 расширений.

При рассматривании полученной фотографии в стереоскоп видно, что все три следа выходят из одной точки. Наиболее длинный след продолжается до стенки камеры. Промер снимка на стереокомпараторе дал следующие цифры для пробегов частиц (приведенные к 15° С и 760 мм ртутного столба): короткий след — 1.4 мм, средний — 5.6 мм и длинный — 17.3 мм. Углы следов с направлением движения нейтрона равны соответственно: 55.5°, 18° и 36°. Следы не компланарны, так как короткий след в вертикальной плоскости образует с горизонтальной плоскостью угол в 51°, а средний и длинный следы — углы в 2° и в 2.5°. Эту картину вследствие некомпланарности следов нельзя объяснить как результат упругого удара двух частиц. Кроме того при упругом ударе двух протонов угол между ними после удара должен был бы быть прямым, как это и вытекает из закона сохранения энергии и количества движения и как это видно на одной из фотографий, полученных нами с той же установкой. В рассматриваемом снимке этого нет. В случае же упругого удара протона с ядром атома из воздуха, наполнявшего камеру, один из следов должен быть значительно более плотным, чем два другие, чего на фотографии также нет. Поэтому полученная фотография повидимому должна рассматриваться как результат расщепления нейтроном ядра атома из атмосферы камеры.

Аналогичное явление наблюдалось на пластинке с толстым эмульсионным слоем(2) в опытах, которые производились нами по эффекту Ферми в совместной работе с Ленинградским физико-техническим институтом. Пластинка помещалась на расстоянии 5 см от такого же источника нейтронов, причем между источником и пластинкой для уменьшения интенсивности γ лучей был вставлен фильтр в 5 см свинца. При стереоскопическом рассматривании пластинки в микроскоп с насадкой Bitukni была обнаружена тройная вилка, состоящая повидимому из двух α-частиц и одного протона. Начало вилки лежало в толще эмульсии, и следовательно наблюденные следы не могут быть приписаны радиоактивному загрязнению поверхности эмульсии и сама ядерная реакция происходила в самой эмульсии. Пробеги наблюденных частиц, пересчитанные на воздух, составляли 3.7 и 3.6 см для α-частиц и 6.7 см для протона. Углы между следами α-частицы и протона составляли 89.5° и 122.5°, а между следами α-частиц — 38.0°. Отсюда сразу видно, что вилка не лежит в одной плоскости, хотя и отступления от компланарности не велики. Геометрия

вилки не позволяет считать одну из компонент ее следом падающей на ядро частицы, вызывающей его разрушение. Все они должны быть выбитыми из ядра. Выбивание из ядра наблюденных частиц произвел по всей вероятности нейтрон, так как во всех других случаях наблюдался бы четвертый след — след частицы, вызывающей распад ядра.

Природу самого распадающегося ядра в обоих случаях установить нельзя. В особенности это трудно сделать во втором случае, вследствие наличия в эмульсии ядер различных элементов, а также случайных загрязнений эмульсии. На основании полученных двух снимков нельзя, конечно, еще с полной уверенностью утверждать, что на самом деле имеет место процесс расщепления нейтронами с вылетом нескольких тяжелых частиц; здесь необходимо дальнейшее исследование. Следует, однако, вспомнить, что при расщеплении протонами аналогичный процесс уже наблюдается на опыте, в случае ядер лития и бора.

Физико-математический институт
им. В. А. Стеклова Академии Наук и
Государственный радиевый институт.
Ленинград.

Поступило
10 VII 1934.

PHYSICS

ON THE POSSIBILITY OF DISINTEGRATING NUCLEI BY NEUTRONS WITH THE EMISSION OF THREE HEAVY PARTICLES

By L. MYSOVSKIJ, I. KURČATOV, N. DOBROTIN, and I. GUREVIČ

(*Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, 10. VII. 1934*).

Up to now in experiments of disintegrating nuclei by neutrons the emission of only one heavy particle has been observed to occur.

In twocases of bombar dment by neutrons we observed a disintegration with the simultaneous appearance of three heavy particles. One of these cases was observed in Wilson's chamber filled with air and ethyl alcohol vapour. A glass tube containing radium emanation (about 200 millicuries) and beryllium served as the source of neutrons. In the chamber the tracks of recoil nuclei from a paraffin plate were photographed ([1]). In all about 70 000 expansions were photographed.

From an examination of the photograph through a stereoscope it is seen that all the three tracks arise from one point. The longest track reaches the wall of the chamber. Measurements of the photograph by a stereocomparator showed the following lengths of the ranges of the particles (referred to 15° C. and 760 mm of mercury column): the short track — 1.4 mm, the middle one — 5.6 mm, and the long one 17.3 mm. The angles formed by the tracks and the direction of motion of the neutrons were respectively 55.5°, 18°, and 36°. The tracks are not co-planar, for the short track forms in the vertical plane an angle of 51° with the horizontal plane, while the middle and long tracks form angles of 2° and 2.5° respectively. In view of the tracks not being co-planar, this cannot be explained as a result of an elastic impact of two particles. Besides, after an elastic impact of two protons the angle between them should be a right angle as follows from the law of the conservation of energy and from the quantity of motion and as can be observed on one of the photographs obtained by us under the same conditions.

In the photograph under discussion this is not to be observed. In case of an elastic impact of a proton with a nucleus of an atom of the air filling the Chamber, one of the tracks must be considerably less dense than the other two, but the photograph does not show this. Therefore this photograph should be explained as a result of the disintegration of an atom of the atmosphere in the Chamber by a neutron.

An analogous phenomenon was observed on a plate covered by a thick layer of emulsion (2) during experiments on the Fermi effect carried out by us in cooperation with the Leningrad Physical-Technical Institute. The plate was placed at a distance of 5 cm from a similar source of neutrons, a 5 cm lead filter being adjusted between them to decrease the intensity of the γ-rays. In studying stereoscopically the plate through a microscope a triple fork appeares to consist of two α-particles and one proton was discovered. The beginning of the fork lay deep in the emulsion, and therefore the observed tracks could not be ascribed to a radioaktive admixture in the surface of the emulsion, and this nuclear reaction occured within the emulsion. The ranges of the particles observed, corrected for air, were 3.7 and 3.6 cm for the α-particles and 6.7 cm for the proton. The angles between the tracks of the α-particle and the proton were 89.5° and 122°5, and between the tracks of the α-particles 380°. Hence it is evident that the fork does not lie in one plane although its deviations from coplanarity are not great. The geometry of the fork does not permit to regard one of its components as the track of a particle stricking the nucleus and causing its disintegration. All of them must have been projected from the nucleus. This projecting of the observed particles from the nucleus must have been effected by a neutron, as in any other case there must have been a fourth track — the track of the particle causing the disintegration of the nucleus.

In both cases it was impossible to establish the nature of the disintegrated nucleus. Especially so in the second case, where the emulsion contained nuclei of elements different as well as accidental admixtures. Of course it is imposible to affirm with full certainly on the basis of these two photographs that we have really observed io these phenomena the splitting of atoms by neutrons with an emission of several heavy particles. Further investigations are necessary along this line. Nevertheless we must recall that an analogous process has already been experimentally observed in disintagrating the nuclei of lithium and boron by protons.

V. Stekloff Physico-Mathematical Institute
of the Academy of Sciences and
State Radiological Institute.
Leningrad.

Beceived
10. VII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Н. Добротин. ДАН, 1934, т. 1, № 4, стр. 179. N. Dobrotin. C. R. Acad. Sci. URSS, v. I, № 4, p. 180. [2] L. Myssowsky u. P. Tschischow. Z. f. Phys. 1927, Bd. 44, H. 6/7.

ФИЗИКА

Б. А. КРАВЦОВ

О ВЫСОТАХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ АТОМНЫХ ЯДЕР

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 16 VI 1934*)

1. Поллард ([1]) показал, что известные из опытов по разрушению ядер и аномальному рассеянию α-частиц высоты потенциальных барьеров для ядер легких элементов, относительно α-частиц весьма просто зависят от атомного номера. Именно: высота барьера для α-частиц ядер легких элементов от лития до алюминия включительно, в пределах ошибок опыта, есть линейная функция атомного номера элемента. Так как высота барьера дает оценку трудности проникновения α-частицы внутрь ядра, а следовательно и трудности разрушения ядра, интересно проверить это правило Полларда для тяжелых элементов.

Из теории радиоактивного распада, данной Гамовым ([2]), можно получить формулу для вычисления высот барьеров радиоактивных элементов. Именно

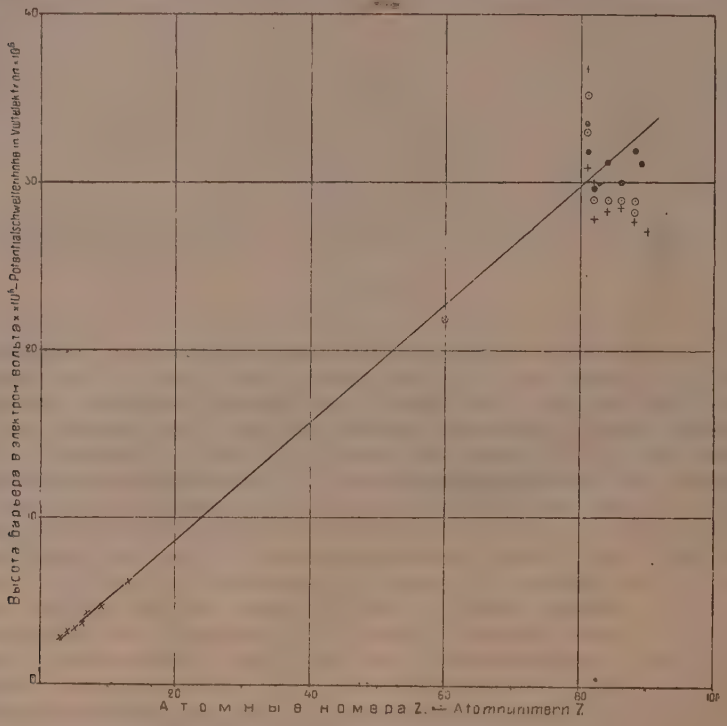
$$V_c = \frac{2Ze^2}{r_0}, \qquad [1]$$

где V_c — высота барьера, Z — атомный номер элемента, e — элементарный заряд и r_0 — критический (эффективный) радиус ядра. Все величины, кроме r_0, входящие в [1], известны; r_0 вычислены Гамовым для ряда радиоактивных ядер из измеренных констант распада λ и скоростей v выбрасываемых α-частиц. Подставляя эти данные в [1], можно вычислить V_c. Кроме общеизвестных радиоактивных элементов V_c вычислено и для самария по λ и v, измеренным Хевеши и Паль ([3]). При этом получено $r_0 = 7.87 \times 10^{-13}$ см и высота барьера $V_c = 21.8 \times 10^6$ электронвольт. Результаты вычисления нанесены на графике (см. стр. 234) точками, одновременно на нем дана и прямая Полларда, продолженная до $Z = 90$. На рисунке мы видим, что высоты барьеров радиоактивных элементов ложатся вблизи экстраполированной прямой Полларда. Максимальное отклонение от прямой Полларда не превышает 20% их величины, а среднее отклонение — около 10%, причем большинство точек лежит ниже прямой. Небольшая точность измерений высот барьеров заставляет нас считать прямую Полларда недостаточно точно установленной. С другой стороны, точность вычисленных высот барьеров для радиоактивных элементов тоже не велика. Ошибка происходит от приближенности формул Гамова для r_0. Например, если мы возьмем r_0, вычисленные Зекслем ([4]) по его формуле, то получим для высот барьеров эманаций цифры примерно на 10% меньшие. Все это указывает, что отклонения от прямой Полларда не столь существенны, как кажется на первый взгляд.

Итак продолжение (экстраполяция) прямой Полларда для высоких атомных номеров имеет смысл; при этом, по этой прямой можно оценить высоту барьера со средней точностью около 10%. Надо полагать, что для высоких атомных номеров прямая дает несколько преувеличенные значения. Это, с одной стороны, видно непосредственно из графика, так как все барьеры кроме барьеров для $Z = 81$ лежат ниже прямой. С другой стороны, теоретическая высота барьера будет всегда больше экспериментальной, так как проникновение α-частиц в ядро начинается при энергиях несколько меньших энергий верхушек потенциальных барьеров.

2. Рассматривая сравнительные высоты барьеров у радиоактивных изотопов, можно заметить, что почти во всех случаях кроме $Z = 81$, мы

имеем заметное повышение барьера у изотопов, принадлежащих ряду актиния. Это повышение частично, не полностью, можно объяснить отсутствием учета влияния углового момента ядер ([5]). Известно, что элементы ряда актиния, в отличие от других радиоактивных элементов, имеют нечетные атомные веса. Интересно выяснить, не имеет ли место подобное же явление у изотопов легких элементов с нечетными атомными



X — измеренные высоты барьеров. — Gemessene Potentialschwellenhöhen.
+ — вычисленные высоты барьеров для ряда радия. — Berechnete Potentialschwellenhöhen der Radium Familie.
⊙ " " " для ряда тория. " Potentialschwellenhöhen der Thorium Familie.
● " " " для ряда актиния. " Potentialschwellenhöhe der Actinium Familie.
⊗ " " " для продукта распада самария. " Potentialschwellenhöhe des Produkts von Samarium-Zerfall.

весами. Единственным, но не вполне достоверным, является случай атома бора. По Чадвику ([6]) изотоп B^{10} даст при α-бомбардировке протоны, а B^{11} — нейтроны. Высоты барьеров для α-частиц определены экспериментально и для протонного и для нейтронного распада бора. Для протонного распада из опытов Чадвика, Констэбла и Полларда ([7]) высота барьера получается 3.3×10^6 электронвольт, из опытов Боте ([8]) 3.3×10^6 и 3.4×10^6 электронвольт. Для нейтронного распада Чадвик дает ([6]) 3.7×10^6 электронвольт. Если предположение Чадвика о том, что нейтроны дает изотоп B^{11}, верно, то экспериментальные цифры, правда, не очень

резко подтверждают, что у изотопов с нечетными атомными весами барьер выше. Было бы интересно экспериментально проверить это для изотопов других легких элементов.

3. Следует отметить еще один интересный факт, именно, что критические радиусы ядер мало меняются вдоль всей периодической системы. У легких ядер по Поллярду (1) от лития до алюминия одинаковые радиусы именно $r_0 = 5.9 \times 10^{-13}$ см; у тория по Гамову (2) самый большой радиус из всех радиусов радиоактивных элементов $r_0 = 9.5 \times 10^{-13}$ см. Отношение радиуса тория к радиусу легких элементов 1.6. Это противоречит общепринятому утверждению, что радиусы ядер возрастают как кубический корень из атомного веса, так как это утверждение требует возрастания радиуса в нашем случае в 2.5—3 раза. Отсюда следует, что плотность ядер растет с атомным номером; например: плотность радиоактивных ядер приблизительно в 4 раза больше плотности ядра азота.

В заключение приношу благодарность Д. Д. Иваненко за ценные указания по поводу материала настоящего сообщения.

Физико-технический институт
Ленинград.

Поступило
26 V 1934.

PHYSIC

ÜBER DIE HÖHEN DER POTENTIALSCHWELLE DER ATOMKERNE

Von V. KRAVCOV

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 16. VI. 1934*)

1. Pollard (1) hat bei den aus den Atomzertrümmerungsversuchen gefundenen Potentialschwellenhöhen der Atomkerne der leichten Elemente für die α-Teilchen eine sehr einfache Abhängigkeit von der Atomnummer nachgewiesen: die Schwellenhöhe für α-Teilchen der Kerne leichter Elemente von Lithium bis Aluminium incl. ist eine lineare Funktion der Atomnummer. Es ist interessant diese einfache Regel auch auf schwere Elemente zu extrapolieren. Eine Nachprüfung dieser Extrapolation ist für alle radioaktiven Kerne möglich, welche α-Teilchen emittieren. Aus der von Gamow (2) gegebenen Theorie des α-Zerfalls lässt sich für die Höhe der Potentialschwelle die Formel

$$V_c = \frac{2Ze^2}{r_0} \qquad [1]$$

ableiten, wo V_c — die Potentialschwellenhöhe ist, Z — die Atomnummer, e — die elementare Ladung, r_0 — der effektive Kernradius. Die Zahlengrössen für r_0 wurden bereits von Gamow aus der Geschwindigkeit des herausfliegenden α-Teilchens v und der Zerfallkonstante λ rechnerisch ermittelt. Von diesen Grössen ausgehend können wir die Potentialschwellenhöhen V_c für die radioaktiven Kerne berechnen. Den längst bekannten radioaktiven Elementen haben wir noch das neu entdeckte Samarium hinzugefügt. Aus den von Hevesy und Pahl (3) gemessenen v und λ haben wir die Werte $r_0 = 7.87 \times 10^{-13}$ cm und $V_c = 21.8 \times 10^6$ Voltelektron

berechnet. Die erhaltenen Werte sind auf das Diagramm (S. 234) aufgetragen, auf welchem auch die Pollardsche bis $Z=90$ extrapolierte Gerade dargestellt ist. Aus der Figur können wir ersehen, dass die Schwellenhöhen der radioaktiven Kerne unweit von der Pollardschen Geraden zu liegen kommen. Die grösste Abweichung erreicht keine 20%, die mittlere Abweichung beträgt 10%, wobei die meisten Punkte unterhalb der Geraden zu liegen kommen. Die geringe Genauigkeit der Messung der Schwellenhöhen veranlasst uns, die Pollardsche Gerade für nicht genau genug festgestellt zu halten. Anderseits ergibt auch die Berechnung keine grosse Genauigkeit für die Schwellenhöhen der radioaktiven Kerne, beim angenäherten Charakter der Gamowschen Formeln. Wenn wir z. B., die von Sexl (4) nach seiner Formel berechneten Werte von r_0 verwenden, so erhalten wir für die Schwellenhöhe des Radons etwa um 10 Proz. kleinere Zahlen. Das weist darauf hin, dass die Abweichungen von der Pollardschen Gerade nicht von wesentlichem Belang sind.

So dürfen wir denn zum Schlusse gelangen, dass die Extrapolation der Geraden von Pollard für die hohen Atomnummern einer gewissen Berechtigung nicht entbehrt, dabei liessen sich die Werte der Schwellenhöhen mit einer Genauigkeit von ca. 10 Proz. bestimmen. Es ist anzunehmen, dass die Gerade für hohe Atomnummern etwas übergrosse Werte liefert. Das ist einmal unmittelbar aus der Abbildung ersichtlich, wo alle Schwellen mit Ausnahme derjenigen für $Z=81$ unterhalb der Geraden gelegen sind und anderseits dürfte die theoretische Schwellenhöhe die auf experimentellem Wege ermittelte immer um eine gewisse Grösse übertreffen, da das Eindringen der α-Teilchen in den Kern bereits bei etwas geringeren Energiewerten, als die den streng genommenen Potentialschwellenhöhen entsprechenden, anfängt.

2 Eine vergleichende Betrachtung der Schwellenhöhen bei den radioaktiven Isotopen lässt erkennen, dass sie mit der alleinigen Ausnahme von $Z=81$ in sämtlichen Fällen für die Isotopen der Aktiniumreihe merklich grösser sind. Dieses Ansteigen der Schwelle ist nach Gamow (5) teilweise, jedoch nicht in vollen Masse, durch Ausserachtlassen des Einflusses der Azimutalquantenzahl j zu erklären. Bekanntlich sind den Elementen der Aktiniumreihe, im Gegensatz zu den übrigen radioaktiven Elementen, ungerade Atomgewichtszahlen eigen. Es wäre von Interesse nachzuprüfen, ob dieselbe Beobachtung bei Isotopen von leichten Elementen mit ungerader Atomzahl zutrifft. Als einziger, wenn auch nicht ganz sicherer, hierher gehöriger Fall wäre der Atom von Bor anzuführen. Nach Chadwick (6), gibt B^{10} bei α-Zertrümmerung Protonen, B^{11} dagegen — Neutronen. Die Schwellenhöhen für α-Teilchen von Bor sind sowohl für Protonen- als auch für Neutronen-Zerfall gemessen. Für Protonen-Zerfall erhält man aus den Versuchen von Chadwick, Constable und Pollard (7) $V_c=3.3\times10^6$ Voltelektronen, aus den Botheschen (8) — $V_c=3.3\times10^6$ Ve, und $V_c=3.4\times10^6$ Ve. Für Neutronen-Zerfall gibt Chadwick (6) $V_c=3.7\times10^6$ Ve an. Wenn die Vermutung von Chadwick, dass B^{11} Neutronen und B^{10} Protonen liefern, richtig ist, dann könnten wir schliessen, dass bei den leichten Elementen die Isotopen mit ungeraden Atomgewichten die höheren Potentialschwellen besitzen. Es wäre wünschenswert, diese Regel auch für andere leichte Isotopen experimentell zu prüfen.

3. Wir möchten hier noch die sehr interessante Tatsache hervorheben, dass die effektiven Radien der Atomkerne über das ganze Periodische System hin sich sehr wenig ändern. Bei den leichten Kernen ist, nach Pollard (1) $r_0=5.9\times10^{-13}$ cm, und bei Thorium $r_0=9.5\times10^{-13}$ cm

(Höchstwert nach Gamow), d. i. 1.6 mal grösser. Nach Gamow muss der Kernradius annähernd proportional der Kubikwurzel aus dem Atomgewicht wachsen, das gibt in unserem Fall ein ungefähr 2.5 bis 3-faches Verhältnis. Das trifft nicht zu und wir können demnach berechnen, dass die Dichte der radioaktiven Kerne ca. 4 mal so gross sein muss, wie die Dichte des Stickstoffkerns.

Physikalisch-Technisches Institut
Leningrad.

Eingegangen
d. 26. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Pollard. Phil. Mag. (4), vol. 16, p. 1131, 1933. [2] Gamow. Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Leipzig, 1932. [3] G. Hevesy and Pahl. Nature, vol. 131, p. 434, 1933. [4] Sexl. Z. f. Phys., Bd. 56, p. 62, 1929 [5] Gamow. Nature, vol 129, p. 470, 1932. [6] Chadwick. Proc. Roy. Soc. A, vol. 143, p. 1, 1933. [7] Chadwick, Constable, and Pollard. Proc. Roy. Soc. A, vol. 130, p. 463, 1931. [8] Bothe. Z. f. Phys., Bd. 68, p. 381, 1930.

ФИЗИКА

Н. В. КРЕМЕНЕВСКИЙ

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПАРОВ РТУТИ В ШУМАНОВСКОЙ ОБЛАСТИ

(*Представлено академиком Д. С. Рождественским 14 VI 1934*)

Исследование спектра поглощения паров ртути в шумановской области было осуществлено с помощью следующей установки. Источником света служила водородная трубка, свет от которой проходил через трубку, где находилась ртуть; флюоритовая линза фокусировала прошедший пучек света на щель вакуум-спектрографа фирмы А. Хильгера с дифракционной решеткой; радиус кривизны последней около 1 метра; дисперсия 16.5 Å/mm в 1-ом порядке. Длина трубки со ртутью и печи, при помощи которой производилось нагревание ртути, была такова, что поглощающий столб паров ртути был около 1 метра.

В трубку с ртутью вводился He, давление которого достигало нескольких см. При таких условиях эксперимента развитие спектра поглощения паров ртути происходило значительно быстрее даже при сравнительно невысоких температурах, чем это имело место в предыдущем исследовании ([1]). Так, слияние полос поглощения у 1849 и 1807 Å наступало при температуре порядка 180—190° C; при этой же температуре хорошо выявлена полоса поглощения у 1692 Å ([2]). Полосы Штейбинга ([3]), наблюдавшиеся ранее при температуре около 300° C, появлялись уже около 200° C, причем число их несколько больше. В табл. 1 приведены длины волн λ полос Штеубинга, Δλ и Δν; звездочкой отмечены вновь наблюдавшиеся полосы.

Как видно из таблицы, сходимость полос медленная; полученные значения для Δν удовлетворительно укладываются на экстраполированной части кривой, приведенной в прежней работе ([1]), что еще раз подтверждает, что предел сходимости лежит короче, чем λ 1900 Å.

Таблица 1—Table 1

λ (Å)	Δ λ	Δν cm⁻¹	λ (Å)	Δ λ	Δν cm⁻¹	λ (Å)	Δ λ	Δν cm⁻¹	λ (Å)	Δ λ	Δν cm⁻¹
2109.5			2078.0			2053.9			2033.1*		
	5.2	117		3.6	83		3.2	76		2.8	69
2104.3			2074.4			2050.7			2030.3*		
	5.0	113		3.7	86		3.0	72		2.8	68
2099.3			2070.7			2047.7			2027.5*		
	4.8	109		3.4	80		3.0	71		2.6	64
2094.5			2067.3			2044.7			2024 9*		
	4.4	100		3.5	82		3.0	72		2.7	65
2090.1			2063.8			2041.7			2022.2*		
	4.2	97		3.4	80		2.9	70		2.6	63
2085.9			2060.4			2038.8			2019.6*		
	3.9	90		3.3	78		2.9	69		2.6	64
2082.0			2057.1			2035.9*			2017.0*		
	4.0	92		3.2	75		2.8	67			
2078.0			2053.9			2033.1*					

Около 280° С замечается дальнейшее развитие спектра поглощения паров ртути; в области у 1750 Å появляется незначительный провал интенсивности в сплошном спектре, который с повышением температуры переходит в интенсивную, примерно симметричную полосу с максимумом у 1755 Å; на фоне этой полосы со стороны коротких длин волн появляются диффузные полосы, по характеру напоминающие полосы Штеубинга. Одновременно наблюдается также несколько диффузных полос в сторону коротких длин волн от полосы поглощения у 1692 Å. В виду того, что последние лежат в той части спектра, где начинается многолинейный спектр водорода, измерение их затруднительно; кроме того, не исключена возможность существования еще нескольких полос. Ослабление интенсивности сплошного спектра и линий многолинейного спектра можно проследить до λ 1644 Å; таким образом, полоса у 1692 Å соответствующая, согласно анализа Финкельнбурга (4), переходу из состояния $1^1S + 1^1S$ к состоянию $1^1S + 2^1S$ или $1^1S + 2^3S$ достигает значительной ширины, простираясь от 1698 до 1644 Å; расширение идет преимущественно в короткую область.

В табл. 2 указаны длины волн λ, Δλ и Δν наблюдавшихся полос поглощения.

Относительно первой системы полос (1754—1710 Å) можно сделать заключение, что она сходится в короткую область. Грубая экстраполяция дает для места схождения значение меньше 1600 Å. Эти полосы можно, повидимому, приписать переходам из состояния $1^1S + 1^1S$ к состоянию $1^1S + 2^1S$. Что же касается второй системы полос поглощения (1676—1654 Å), то незначительное число их, а также вероятность существования полос, которые не могли быть наблюдаемы из-за многолинейного спектра

водорода, не дает возможности сделать заключение о месте схождения этих полос.

Полоса с максимумом у 1755 Å при повышении температуры до 360° С, оставаясь симметричной, значительно расширяется; длинный край ее доходит до 1777 Å.

Таблица 2 — Table 2

λ (Å)	Δ λ	Δ ν cm⁻¹	λ (Å)	Δ λ	Δ ν cm⁻¹	λ (Å)	Δ λ	Δ ν cm⁻¹	λ (Å)	Δ λ	Δ ν cm⁻¹
1753.9			1728.5			1675.6			1660.6		
	3.4	111		2 9	97		3.1	110		3.2	117
1750.5			1725.6			1672.5			1657.4		
	3.6	117		2.8	95		3.4	121		2.3	83
1746.9			1722.8			1669.1			1655.1		
	3.2	106		2.7	91		2.6	96		2.2	81
1743.7			1720.1			1666.5			1652.9		
	3.1	101		2.6	87		2.9	103		2.7	100
1740.6			1717.5			1663.3			1650.2		
	3.0	100		2.5	86		3.0	109		2.9	106
1737.6			1715.0			1660.6			1647.3		
	3.1	103		2.6	87						
1734.5			1712.4								
	3.0	100		2.6	89						
1731.5			1709.8								
	3.0	100									
1728.5											

Полоса поглощения у линии ($1^1S - 3^1P$) λ 1402.7 Å ведет себя аналогично полосе у 1849.6 Å; она расширяется преимущественно в длинную область; со стороны коротких длин волн ее край ограничивается λ 1393.2 Å. Хотя длинный край этой полосы поглощения и ограничивается линией водородного спектра λ 1427.9 Å, тем не менее весьма значительное ослабление интенсивности линий этого спектра идет значительно дальше в сторону больших длин волн, примерно до λ 1455.1 Å.

Государственный оптический институт
Сектор спектроскопии
Ленинград.

Поступило
26 V 1934.

THE MOLECULAR ABSORPTION OF MERCURY VAPOUR IN SCHUMANN'S REGION

By N. KREMENEVSKIJ (KREMENEWSKY)

(*Communicated by D. Roždestvenskij, Member of the Academy, 14. VI. 1934*)

The investigation of the absorption spectrum of mercury vapour in Schumann's region was carried out by means of the following arrangement. The source of light used was a hydrogen tube, the light passed through a tube filled with mercury vapour. The beam of light was focussed on the slit of the vacuum A. Hilger spectroscope by a fluorite lens. The curvature radius of the grating of the spectroscope was about 1 m and the dispersion 16.5 Å/mm in the first order. The length of the tube and the stove, by means of which the mercury was heated, was chosen such, that the absorption column of mercury vapour, was about 1 m long. In the tube with mercury He was introduced, its pressure attaining several cm. The experiment thus arranged, the development of the absorption spectrum of mercury vapour proceeded quicker even at the comparatively low temperature of about 180—190° C ([1]); at the same temperature the absorption band at 1692 Å ([2]) became quite distinct. Steubing's bands ([3]), which could be observed previously at 300° C, appeared at 200° C, their number being greater. In table 1 (p. 238) the wave-lengths λ of Steubing's bands, $\Delta\lambda$ and $\Delta\nu$ are given. The bands which have not been observed before are marked by an asterisk. This table shows that the bands converge very slowly. The values of $\Delta\nu$ obtained coincide satisfactorily with the extrapolated curve given in the previous paper ([1]). This affords a supplementary confirmation of the fact that their convergence limit is at a wave-length shorter than 1900 Å. At 280° C a further development of the absorption spectra of mercury vapour was observed; in the region of 1750 Å a slight fall of intensities in the continuous spectrum took place. With the rise of the temperature this fall developed into a nearly symmetrical band with a maximum at 1755 Å. Over this band as a background, on the side of the short wave lengths, diffusion bands appeared, their general character being similar to that of Steubing's. Simultaneously several diffusion bands on the right from the absorption band at 1692 Å could be observed. These bands being placed near the beginning of the secondary spectrum, their measuring was very difficult; besides, the possibility of the existence of some other bands was not excluded. The weakening of the intensities of the continuous spectrum and of the lines of the secondary spectrum of hydrogen can be traced up to λ 1644 Å, so that the band at 1692 Å, corresponding (according to Finkelnburg's ([4]) analysis) to the transition from $1^1S + 1^1S$ state to $1^1S + 2^1S$ state, extended from 1698 to 1644 Å, the broadening proceeding chiefly in the region of short wave-lengths. In table 2 (p. 239) the wave-lengths λ and $\Delta\nu$ observed for the absorption bands are given.

Concerning the first system of bands it is possible to conclude that this system converges into the region of short wave-lengths. A rough extrapolation affords as a limit of convergence a value which does not exceed 1600 Å. Apparently these bands result from the transition from $1^1S + 1^1S$ state to $1^1S + 2^1S$ state. The small number of observed bands in the second system and the possibility of the existence of bands which

could not be observed because of the secondary spectrum of hydrogen, does not allow to make any conclusion regarding the limit of their convergence.

The band with the maximum at 1755 Å broadens considerably with the rise of the temperature up to 360° C, but remains symmetrical, its edge (on the right) amounting to λ 1777 Å. The development of the band at the line $(1^1S — 3^1P)$ λ 1402.7 Å proceeds similarly to that of the band at 1849 Å. It broadens chiefly in the region of long wave-lengths; its edge on the right is bounded by λ 1393.2 Å. Although its edge on the left is bounded by hydrogen spectrum line λ 1427.9 Å, a very considerable weakening of intensities of the lines of this spectrum extends further, roughly up to λ 1455.1 Å.

Spectroscopic Section of
the State Optical Institute.
Leningrad.

Received
26. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] N. Kremenewsky. Z. f. Phys., **71**, 792, 1931. [2] J. G. Winaus. Phys. Rev., **36**, 1020, 1930; **37**, 107, 1931. [3] W. Steubing. Phys. Z., **10**, 787, 1909 — S. Mrozowski. Z. f. Phys., **55**, 338, 1929. [4] W. Finkelnburg. Phys. Z., **34**, 529, 1933; Z. f. Phys., **81**, 781, 1933.

ФИЗИКА

Н. А. ДОБРОТИН

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО УГЛАМ В КАМЕРЕ ВИЛЬСОНА

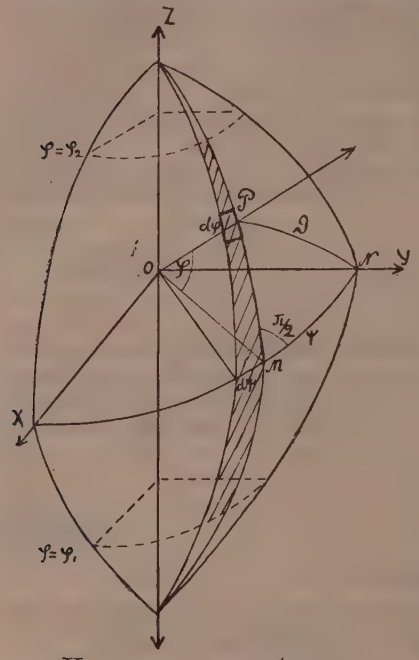
(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 VI 1934*)

При работе с камерой Вильсона полученные фотографии следов частиц обычно обрабатываются либо на стереокомпараторе, либо с помощью какого-либо другого метода, также основанного на воспроизведении пространственной картины по двум проэкциям на две различные плоскости ([1]). При изучении отдельных следов такие методы являются необходимыми.

При исследовании статистического распределения частиц по углам (например Комптон-эффект, ядра отдачи, выбитые нейтронами и т. п.) можно воспользоваться более простым методом.

В предыдущей работе автора ([2]) была получена статистическая кривая распределения по углам проэкций на плоскость дна камеры Вильсона следов протонов, выбитых нейтронами из пластинки парафина. Из этой кривой было сделано заключение о том, что функция распределения протонов по пространственным углам ϑ спадает с увеличением угла быстрее, чем $\cos\vartheta$. Но сама функция распределения получена не была. Однако, при статистических исследованиях такого рода задача несколько упрощается вследствие наличия осевой симметрии относительно направления, задаваемого первичным пучком, вызывающим исследуемые вторичные частицы. По проэкциям следов на одну плоскость в этом случае можно получить и самую функцию распределения по пространственным углам. Поэтому при таких статистических исследованиях надобность в стереоскопических снимках отпадает.

Прсть OY (см. фигуру) есть направление первичного пучка; OP — направление движения исследуемой вторичной частицы; XOY — плоскость, параллельная плоскости дна камеры Вильсона. Обозначив через $F(\vartheta)$ число частиц в единице телесного угла, выбитых под углом ϑ к оси OY и через $f(\psi)$ число частиц, приходящихся на заштрихованную часть поверхности шара единичного радиуса, имеем:



$$f(\psi)\,d\psi \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} F(\vartheta)\cos\varphi\,d\varphi\,d\psi \qquad [1]$$

или, сокращая на $d\psi$ и полагая: $f(\psi)=g(\cos\psi)$ и $f(\vartheta)=\Phi(\cos\vartheta)$, [2] получаем:

$$g(\cos\psi)=\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\Phi(\cos\vartheta)\cos\varphi\,d\varphi. \qquad [3]$$

Определив из нестереоскопических снимков $f(\psi)$ и перейдя к $g(\cos\psi)$,* из формулы [3] можно получить приближенное выражение для $\Phi(\cos\vartheta)$ и таким образом найти по [2] функцию распределения частиц по пространственным углам — $F(\vartheta)$.

Представляя приближенно $g(\cos\psi)$ и $\Phi(\cos\vartheta)$ в виде полиномов [что всегда можно сделать, если только эти функции непрерывные (3)], получаем:

$$\sum_k a_k\cos^k\psi=\sum_k A_k\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\cos^k\vartheta\cos\varphi\,d\varphi. \qquad [4]$$

Заменяя в [4] $\cos\vartheta$ через $\cos\psi\cos\varphi$ (из прямоугольного сферического Δ MNP) и сравнивая в получившемся тождестве коэффициенты при $\cos^k\psi$ получаем:

$$A_k=\frac{a_k}{\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\cos^{k+1}\varphi\,d\varphi}. \qquad [5]$$

Это выражение дает константы полинома, приближенно представляющего функцию $\Phi(\cos\vartheta)$. Из полученного таким путем графика для $\Phi(\cos\vartheta)$ легко получить и график для искомой функции распределения $F(\vartheta)$.

Для тех простых монотонных функций, с которыми приходится иметь дело на практике, уже полиномы 3-й — 4-й степени дают ошибку всего в несколько процентов. Поэтому в большинстве случаев при вычислении $\Phi(\cos\vartheta)$ можно ограничиться полиномом 4-й или 5-й степени.

* Этот прием был указан мне проф. В. А. Фоком.

Пределы интегрирования в формуле [5] должны быть определены из условий опыта.

Таким образом, настоящий метод дает возможность найти функцию распределения частиц по пространственным углам из углов, определяемых на нестереоскопическом снимке с помощью обыкновенного транспортира с вполне достаточной для подобных задач точностью. В некоторых случаях, применяя этот метод, фотографирование следов частиц можно заменить визуальными наблюдениями, как это и было сделано в цитированной выше работе автора.

Физико-математический институт
им. В. А. Стеклова Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
9 VI 1934.

PHYSICS

ON THE METHOD OF DETERMINING THE STATISTICAL DISTRIBUTION-IN-ANGLE OF PARTICLES INSIDE WILSON'S CHAMBER

By N. DOBROTIN

(*Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, 9. VI. 1934*)

In working with Wilson's chamber the obtained photographs of the tracks of the particles are usually treated either by means of a stereocomparator or by some other method also based on the reproduction of the spatial picture by means of two projections on two different planes (1). In studying individual tracks such methods are inevitable.

But in studying statistical distribution-in-angle of particles (e. g. the Compton effect, recoil nuclei projected by neutrons, etc.) a simpler method may be used.

In his preceding work (2) the author obtained a statistical curve of the distribution-in-angle of the projection on the bottom plane of Wilson's chamber of the tracks of protons projected by neutrons from a paraffin plate. The conclusion drawn from this curve was that the function of distribution in spatial angles ϑ decreases with the increase in angle more rapidly than $\cos\vartheta$. But the distribution function itself was not calculated. However in statistical investigations of such a kind the problem is somewhat simpler in consequence of the existence of an axial symmetry in the direction given by the primary pencil causing the secondary particles under observation. In this case the function of distribution in spatial angles can be obtained from the projection of the tracks upon one plane. Thus the necessity of stereoscopic photographs for such statistical studies is obviated.

Let OY (see fig., p. 242) be the direction of the primary pencil, OP— the direction of motion of the investigated secondary particles, XOY— the plane parallel to the bottom plane of Wilson's chamber. Let $F(\vartheta)$ denote the number of particles in a unit of solid angle, projected at an angle ϑ to the axis OY, and let $f(\psi)$ denote the number of particles corresponding to the shaded portion of the surface of the sphere of a unit radius. We then have:

$$f(\psi)\,d\psi = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} F(\vartheta)\cos\varphi\,d\varphi\,d\psi \qquad [1]$$

or by eliminating $d\psi$ and assuming

$$f(\psi)=g(\cos\psi) \quad \text{и} \quad f(\vartheta)=\Phi(\cos\vartheta), \qquad [2]$$

we obtain

$$g(\cos\psi)=\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\Phi(\cos\vartheta)\cos\varphi d\varphi. \qquad [3]$$

On determining $f(\psi)$ from unstereoscopic photographs and passing to $g(\cos\psi)$,* we can obtain from formula [3] an approximate expression for $\Phi(\cos\vartheta)$ and thus find from [2] the function of distribution of particles in spatial angles — $F(\vartheta)$.

Expressing $g(\cos\psi)$ and $\Phi(\cos\vartheta)$ approximately as polynomials (which is always possible if only these functions are continuous [3]) we obtain:

$$\sum_k a_k\cos^k\psi=\sum_k A_k\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\cos^k\vartheta\cos\varphi d\varphi. \qquad [4]$$

Substituting in [5] $\cos\psi\cos\varphi$ (from the rectangular spherical ΔMNP) for $\cos\vartheta$ and comparing the coefficients at $\cos^k\varphi$ in the identity obtained we have:

$$A_k=\frac{a_k}{\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\cos^{k+1}\varphi d\varphi}. \qquad [5]$$

This formula gives the constants of the polynomial approximately expressing the function $\Phi(\cos\vartheta)$. From the curve thus obtained for $\Phi(\cos\vartheta)$ it is easy to obtain the curve for the sought for function of distribution $F(\vartheta)$.

Polynomials of the 3rd and 4th powers give an error of only a few per cent for monotonous functions we have to deal with in practice. Hence in the majority of cases we can confine ourselves to a polynomial of the 4th or 5th power in calculating $\Phi(\cos\vartheta)$.

The limits of integration in the formula [5] must be determined from the conditions of the experiment.

Thus this method allovs us to find the function of distribution of particles in spatial angles from the angles determined on a unstereoscopic photograph by means of an ordinary protractor of sufficient accuracy for such problems. In some cases in this method we may substitute visual observations for photographing the tracks of particles, as was done by the author in the above mentioned investigation.

Stekloff Physico-Mathematical Institute
of the Akademy of Sciences. Leningrad.

Received
9. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Nuttall and Williams. Proc. Phys. Soc., vol. 42, p. 212, 1930. [2] ДАН. 1934, т. I, № 4, стр. 179. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, v. I, № 4, p. 180. [3] Weierstrass. Sitzungsberichte der Kgl. Ak. d. Wiss., 1885.

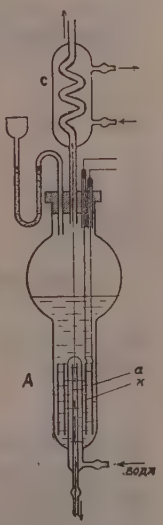
* This method was shown me by Prof. V. Fock.

С. Э. ФРИШ и В. И. ЧЕРНЯЕВ

К МЕТОДИКЕ ОБОГАЩЕНИЯ ВОДОРОДА ТЯЖЕЛЫМ ИЗОТОПОМ

(*Представлено академиком Д. С. Рождественским 14 VI 1934*)

Из многочисленных возможных способов обогащения водорода тяжелым изотопом до сих пор практически использованы два: метод электролиза Уошбэрна и Юрея [1], разработанный Льюисом и Макдональдом [2], и метод Гертца [3] многократной диффузии через пористые перегородки. Метод Гертца, позволяющий сравнительно быстро получить небольшие порции чистого изотопа, требует, однако, осуществления сложной аппаратуры. Метод электролиза не дает непосредственно тяжелого изотопа водорода, а лишь „тяжелую воду", разложением которой затем может быть получен тяжелый изотоп водорода. Однако, когда с одной стороны требуется большая чистота полученного изотопа, а с другой — достаточно лишь очень незначительных количеств (например для спектральных целей), метод электролиза является также мало удобным. Достаточно обратить внимание на то, что вести электролиз воды, после того как ее объем достиг примерно 1 см³, представляется затруднительным. Вместе с тем 1 см³ жидкой воды дает более литра газообразного водорода при атмосферном давлении, т. е. количество излишне большое, если задача сводится к наполнению спектральных трубок.



Фиг. 1. — Fig. 1.

Поэтому мы поставили себе целью разработать комбинированный метод электролиза и последовательной диффузии через нагретый палладий.

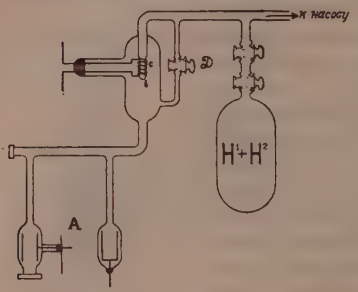
Предварительно мы попытались сконструировать такую электролитическую ячейку, которая удовлетворяла бы требованиям, выполнение которых необходимо для достаточно эффективного действия, и была бы легко осуществима в обычных лабораторных условиях.

В литературе имеются противоречивые данные по вопросу о том, как влияют на эффективность электролитического метода плотность тока и температура электролита [4]. Можно однако считать, что при увеличении плотности тока эффективность не уменьшается, а возможно и увеличивается и что при низких температурах процесс, повидимому, идет выгоднее в смысле разделения изотопов, чем при более высоких. Поэтому мы пытались осуществить ячейку такого вида, чтобы она позволяла пропускать ток значительной плотности, не давая при этом заметного нагрева.

Кроме того было обращено внимание на то, чтобы избежать значительного испарения электролита. Вид выработанной нами ячейки, хорошо зарекомендовавшей себя в работе, представлен на фиг. 1. В вертикальный стеклянный сосуд **A** снизу впаяна охлаждающая муфта, по которой непрерывно циркулирует вода. Электродами служат цилиндры из листового никеля **a** и **k**, расположенные концентрически. Расстояние между электродами взято порядка 5 мм; во избежание контакта между электродами проложено несколько тонких стеклянных трубок. Благодаря малому расстоянию между электродами внутреннее сопротивление не превышает в наших

ячейках 0.05 ом (электролитом служит раствор NaOH с начальной концентрацией порядка 1%). Малое внутреннее сопротивление обусловливает малое нагревание и одновременно позволяет включать последовательно большое число ячеек. При площади каждого из электродов порядка 200 см² через каждую ячейку можно пропускать ток 25 ампер. Ячейка сверху плотно закрывается пробкой; гремучий газ проходит через змеевик C и выпускается за пределы лаборатории. Благодаря змеевику влажность уходящих газов не велика.

Следует иметь в виду, что при пропускании тока благодаря выделяющимся пузырькам объем электролита сильно возрастает, кроме того электролит легко начинает пениться. Поэтому при полной емкости сосуда в 1.5 литра можно было для начала электролиза брать лишь около 1 литра воды. При начальной концентрации NaOH в 1% можно непосредственно доводить объем электролита до 0.1 первоначального значения. Существенно в качестве материала для сосуда выбирать стекло стойкое против едкой щелочи. Мы употребляли стекло № 23 завода „Дружная Горка".



Фиг. 2. — Fig. 2.

Пользуясь такого рода ячейками, мы разложили около 2 литров воды до 10 см³. После тщательной двукратной перегонки взвешивания дали для этой воды значение плотности по отношению к обыкновенной воде при той же температуре (17°C)

$$d = 1.00137 \pm 0.00005,$$

что соответствует приблизительно концентрации в 1.2% (5) тяжелого изотопа водорода. Затем эти 10 см³ воды были разложены в специальном маленьком сосуде с платиновыми электродами приблизительно до 0.5 см.³ Пары полученной таким образом „тяжелой" воды мы ввели в гейслерову трубку. Наблюдения с помощью призменного спектрографа с двумя призмами (дисперсия 8.86 Å/мм вблизи λ 4860) обнаружили около H_β на расстоянии от нее порядка 1.3 Å со стороны коротких волн наличие второй линии, принадлежащей тяжелому изотопу водорода. Измерения относительных интенсивностей по методу ступенчатых фильтров Доргелло-Орнштейна с последующим микрофотометрированием показали, что концентрация тяжелого изотопа достигает 3%. Эта, вообще говоря малая, концентрация была однако вполне достаточной для производства последующих опытов с диффузией через горячий палладий.*

Предварительно мы испробовали примитивную схему, представленную на фиг. 2.

Путем разложения паров обогащенной воды металлическим натрием получалась сухая смесь обоих изотопов водорода. Этой смесью наполнялась через кран **D** предварительно откачанная и обезгаженная разрядная трубка **A** до давления порядка нескольких миллиметров. Затем излишек газа откачивался через палладиевую закрытую трубку **b**, нагреваемую спиралью **c**, по которой пропускался ток. При этом быстрее диффунди-

* После того как настоящие опыты были предприняты, в литературе появились указания на возможность использования диффузии через палладий для разделения изотопов водорода (6).

рует через горячий палладий легкий изотоп, чем тяжелый. Диффузия идет выгоднее в смысле разделения при возможно низкой температуре палладия. Таким образом остаток газа в разрядной трубке оказывается обогащенным тяжелым изотопом. Ввиду того, что электроды трубки окклюдируют тяжелый изотоп водорода, наполнение и откачку трубки следует повторить несколько раз. Полученные затем спектрограммы с последующим микрофотометрированием показали, что концентрация изотопа в разрядной трубке достигала 5%. Таким образом диффузия через палладий позволила повысить первоначальную концентрацию еще в 1.7 раза.

Схема может быть легко изменена таким образом, чтобы допускать фракционную откачку водорода из разрядной трубки, что должно значительно повысить эффективность разделения изотопов.

Кроме того нами в настоящее время разрабатывается комбинированная схема, использующая электролиз и многократную диффузию через стенки пористых трубок.

Государственный оптический институт.
Сектор спектроскопии.
Ленинград.

Поступило
26 V 1934.

PHYSICS

ON THE METHODS OF THE ENRICHMENT OF HYDROGEN BY THE HEAVY ISOTOPE

By S. FRISCH and Vs. ČERNĬAJEV

(*Communicated by D. Roždestvenskij, Member of the Academy, 14. VI. 1934*)

SUMMARY

The electrolytic cell for the isotopic fractionation of hydrogen, with a cooling arrangement and an arrangement to condense the water vapour in the evolved gases, is described and shown in fig. 1 (P. 215). Using such cells we get 10 cm^3 of 'heavy water' as the residue of about 2 litres of the original volume. After a careful purification, the density measurements gave for this sample of heavy water a specific gravity of $d = 1.00137 \pm 0.00005$ as compared with a sample of ordinary water at the same temperature (17°C), corresponding to about 1.2 per cent of the atomic fraction of H^2 in the total amount of hydrogen.

This sample was decomposed further, till a residue as great as 0.5 cm^3 remained. The vapour of this sample was introduced in to the discharge tube and the microphotometer measurements of H_β lines of both isotopes by the Dorgello-Ornstein method were made, resulting in the intensity of H_β^2 line being 3 per cent as compared with that of H_β^1 line. We therefore concluded that the concentration of heavy hydrogen in this residual water amounted to 3 per cent.

We have tried to increase the concentration of heavy hydrogen by a diffusion through a hot palladium tube of the hydrogen obtained from this sample of water by its reaction with metallic sodium (these experiments were being made when the communication of A. Farkas and L. Farkas appeared in 'Nature'). The arrangement of the experiment is shown in fig. 2 (P. 216). The residue, after the microphotometer measurements of the patterns taken from the discharge tube A, show that the concentration of heavy

hydrogen in it has been increased to 5 per cent; thus, we have obtained a concentration 1.7 times the original. It is easy to change the apparatus with a view to making a fractional diffusion through the hot palladium tube.

The work of combining the electrolytic method with the Hertz diffusion method is now also in progress.

Spectroscopic Section of
the State Optical Institute
Leningrad.

Received
26.V.1934

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] E. W. Washburn and H. C. Urey. Proc. Nat. Acad. Sci. Amer., **18**, 496, 1932. [2] G. N. Lewis. Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 1927, 1933. — G. N. Lewis and R. T. Macdonald. Journ. Chem. Phys., **1**, 341, 1933. [3] G. Hertz. Naturwiss., **21**, 884, 1933. [4] C. H. Collie. Nature, **132**, 568, 1933. — R. P. Bell and I. H. Wolfenden. Nature, **133**, 25, 1934. — B. Topley and H. Eyring. Nature, **133**, 292, 1934. [5] E. W. Washburn, E. R. Smith, and M. M. Frandsen. Bur. of St. J. of Res., **11**, 453, 1933. [6] A. Farkas and L. Farkas. Nature, **132**, 894, 1933; Proc. Roy. Soc., **144**, 467, 1934.

ФИЗИКА

М. ЕЛЬЯШЕВИЧ

АНАЛИЗ ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

(*Представлено академиком Н. Н. Семеновым 3 VI 1934*)

Чисто вращательный спектр молекулы воды представляет собой спектр асимметрического ротатора с постоянным электрическим моментом вдоль главной оси, соответствующей среднему по величине моменту инерции. Значения вращательных термов неколеблющейся молекулы воды были определены Мекке и его сотрудниками ([1]) из вращательно-колебательного спектра молекулы воды. Его данные были несколько дополнены для высоких вращательных уровней Ельяшевичем ([2]). Пользуясь правилами отбора для асимметрического ротатора, установленными Крамерсом и Итманом ([3]) и Деннисоном ([4]), мы можем получить на основании известных значений термов весьма точные данные для вращательного спектра молекулы воды. Эти вычисленные данные можно сравнить с экспериментальными данными — измерениями вращательного спектра молекулы воды, особенно с недавно полученными очень точными данными Райта и Рэндалла ([5]). Подобное сравнение и было произведено автором настоящего сообщения. Из 32 линий, наблюденных Райтом и Рендаллом, удалось отождествить 20, в том числе почти все интенсивные линии. Результаты этого анализа даны в таблице. В первом столбце приведены частоты, измеренные Райтом и Рэндаллом, во втором — характеристика соответствующих линий (на основании кривых, приведенных в работе Райта и Рэндалла), в третьем — вычисленные частоты для переходов, указанных в четвертом столбце. Переходы обозначены $J'_a - J''_a$, где J — полное вращательное квантовое число, а индекс a (принимающий значения от — J до J) различает $2J+1$ уровень, относящийся к заданному значению J.

Наилучшее согласие измеренных и вычисленных значений получается для наиболее резких линий, как этого и следовало ожидать. Неотождествленные слабые линии вероятно соответствуют переходам между очень высокими вращательными уровнями ($J_1 \geqslant 6$), пока еще недостаточно изученными. В области частот около 80 см, как указывают Райт и Рэндалл, данные недостаточно надежны.

ν набл. (см$^{-1}$) Райт и Рэндалл	Характеристика наблюденных линий	ν выч. (см$^{-1}$)	Переходы $J'_a - J''_a$
74.22		74.05	$5_3 - 5_5$
75.59		75.63	$4_1 - 4_3$
78.26		—	
79.12		—	
79.9		79.84	$4_4 - 3_2$
82.17		—	
88.42	Очень широкая	88.05	$4_3 - 3_3$
89.53	Слабая	89.30	$5_0 - 5_2$
		89.69	$5_2 - 5_4$
92.51	Широкая	92.67	$2_1 - 1_1$
96.125		—	
99.045	Сильная	98.98	$5_3 - 4_1$
		99.15	$2_2 - 1_0$
100.59	Сильная	100.56	$5_5 - 4_3$
101.46	Слабая	—	
104.59		104.49	$5_4 - 4_4$
105.78		105.66	$6_3 - 5_3$
107.30	Очень слабая	—	
107.92	Слабая	—	
111.21	Сильная и резкая	111.20	$3_0 - 2_0$
112.97	Очень слабая	—	
116.74	Слабая	—	
118.08	Слабая	—	
120.20	Сильная и резкая	120.11	$6_6 - 5_4$
121.97	Сильная и резкая	121.95	$6_5 - 5_5$
127.21	Сильная	127.13	$4_1 - 3_1$
128.8	Слабая	—	
132.8	Сильная и широкая	132.81	$3_1 - 2_1$
139.3		138.98	$7_7 - 6_5$
		139.93	$7_6 - 6_6$
140.9		140.75	$5_2 - 4_2$
150.1	Сильная и широкая	150.17	$3_3 - 3_3$
		150.56	$3_2 - 2_2$
153.5		153.56	$6_3 - 5_3$
157.9		157.5	$8_8 - 7_6$
		157.9	$8_7 - 7_7$
166.6		—	

Помимо отождествления линий чисто вращательного спектра, измеренных Райтом и Рэндаллом, возможно отождествление ряда линий в области 170—280 $см^{-1}$, измеренных Кюне ([6]). Однако, поскольку данные Кюне менее точны, это отождествление недостаточно достоверно, чтобы приводить здесь соответствующие данные.

Более подробный анализ вращательного спектра молекулы воды будет опубликован в Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion.

Институт химической физики.
Ленинград.

Поступило
3 VI 1934.

PHYSICS

AN ANALYSIS OF THE PURE ROTATION SPECTRUM OF THE WATER MOLECULE

By M. ELIAŠEVIČ

(*Communicated by N. Semenov, Member of the Academy, 3. VI. 1934*)

The pure rotation spectrum of the water molecule can be described as a spectrum of an asymmetrical rotator with a permanent electric moment along the axis of the mean moment of inertia. The values of the rotational terms of the non-vibrating water molecule have been deduced by Mecke and his collaborators ([1]) from the vibration-rotation spectrum of the water molecule. Some addition to their data, concerning the high rotational levels, was made by Eliaševič ([2]). Using the selection rules for the asymmetrical rotator given by Kramers and Ittmann ([3]) and by Dennison ([4]), we can obtain from the known term values very precise data for the pure rotation spectrum of the water molecule. These calculated data can be compared with the experimental data — with the measurements of the pure rotation spectrum of the water molecule, especially with the recent high precision measurements in the far infra-red made by Wright and Randall ([5]). Such a comparison has been made by the author of this note. 20 lines out of the whole number of 32, observed by Wright and Randall, were identified, among them nearly all the strong lines. The results of this analysis are tabulated below. The first column gives the frequencies measured by Wright and Randall, the second — the description of the corresponding lines (based on the curves given in the paper of Wright and Randall) the third — the calculated frequencies for the transitions given in the fourth column. The transitions are denoted by the symbol $J_a' - J_a''$, where J is the total rotational quantum number and the subscript a (ranging from $-J$ to J) marks out the $2J+1$ levels belonging to each value of J.

We have the best agreement of the observed and the calculated values for the sharpest lines, just as might be expected. The unidentified feeble lines are probably due to the transitions between very high rotational levels ($J \geqslant 6$). Our knowledge of the latter is as yet insufficient. For the region of frequencies of about 80 $см^{-1}$ the spectral purity is, according to Wright and Randall, somewhat doubtful.

Besides the identification of the lines of the pure rotation spectrum, measured by Wright and Randall, an identification of a number of lines in the region 170—280 $см^{-1}$, measured by Kühne ([6]), is possible. But, as Kühne's measurements are less accurate, this identification is less reliable and will not be given here.

ν obs. (cm^{-1}) W. & R.	Description of the observed lines	ν calc. (cm^{-1})	Transitions $J'_a - J''_a$
74.22		74.05	$5_{-3}-5_{-5}$
75.59		75.63	$4_{-1}-4_{-3}$
78.26		—	—
79.02		—	—
79.59		79.84	$4_{-4}-3_{-2}$
82.17		—	—
88.42	Very broad	88.05	$4_{-3}-3_{-3}$
89.53	Feeble	89.30	$5_{-0}-5_{-2}$
		89.69	$5_{-2}-5_{-4}$
92.51	Broad	92.67	2_1-1_1
96.125	—	—	—
99.045	Strong	98.98	$5_{-3}-4_{-1}$
		99.15	2_2-1_0
100.59	Strong	100.56	$5_{-5}-4_{-3}$
101.46	Feeble	—	—
104.59		104.49	$5_{-4}-4_{-4}$
105.78		105.66	$6_{-3}-6_{-5}$
107.30	Very feeble	—	—
107.92	Feeble	—	—
111.21	Strong and sharp	111.20	3_0-2_0
112.97	Very feeble	—	—
116.74	Feeble	—	—
108.08	Feeble	—	—
120.20	Strong and sharp	120.11	$6_{-6}-5_{-4}$
121.97	Strong and sharp	121.95	$6_{-5}-5_{-5}$
127.2	Strong	127.13	$4_{-1}-3_{-1}$
128.8	Feeble	—	—
132.8	Strong and broad	132.81	8_1-2_{-1}
193.3		138.98	$7_{-7}-6_{-5}$
		139.93	$7_{-6}-6_{-6}$
140.9		140.75	$5_{-2}-4_{-2}$
150.1	Strong and broad	150.17	3_3-3_{-3}
		150.56	3_2-2_2
153.5		153.56	$6_{-3}-5_{-3}$
157.9		157.5	$8_{-8}-7_{-6}$
		157.9	$8_{-7}-7_{-7}$
166.6		—	—

A more detailed account of the analysis of the pure rotation spectrum of the water molecule will be published in the Physikalische Zeitschrift der Sowietunion.

Institute of Chemical Physics.
Leningrad.

Received
8. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] R. Mecke. Z. f. Phys., **81**, 313, 1933. — R. Mecke and W. Baumann. Z. f. Phys., **81**, 445, 1933. — R. Mecke and K. Freudenberg. Z. f. Phys., **81**, 465, 1933. [2] М. Ельяшевич. ДАН, 1934, т. II, № 9, стр. 539. M. Eliaševič. C. R. Acad. Sci. USSR, 1934, v. II, № 9, p. 540. [3] H. Kramers and G. Ittmann. Z. f. Phys., **60**, 663, 1930. [4] D. Dennison. Rev. of Mod. Phys., **3**, 317, 1931. [5] N. Wright and H. Randall. Phys. Rev., **44**, 391, 1933. [6] J. Kühne. Z. f. Phys., **84**, 722, 1933.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. А. ПРИЛЕЖАЕВА

РАЗЛОЖЕНИЕ Pb $(C_2H_5)_4$ В РАЗРЯДЕ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 28 VI 1934*)

Изучение спектров металлоорганических соединений в разряде представляет интерес благодаря возможности дифференцировать процессы возбуждения по появлению тех или иных линий металла, потенциалы возбуждения которых известны. В настоящей работе был выработан тип установки пригодный для получения достаточно постоянных условий разряда и исследован спектр тетраэтилсвинца.

Разрядная трубка с кварцевым окошком была снабжена двумя отводами, из которых каждый через *U*-образную трубку и кран соединялся с насосом. Таким образом можно было менять направление откачки. В одну из *U*-образных трубок наливался Pb $(C_2H_5)_4$, вторая погружалась в жидкий воздух, и через нее производилась откачка. При этом пары Pb $(C_2H_5)_4$ протягивались через разряд и вымораживались, а газообразные продукты распада (преимущественно H_2) откачивались насосом. Когда при длительных экспозициях запас Pb $(C_2H_5)_4$ в первой *U*-образной трубке иссякал, она погружалась в жидкий воздух, и протягивание паров начиналось в обратном направлении.

Это устройство обеспечивало постоянное поступление свежих порций паров Pb $(C_2H_5)_4$ в разряд и непрерывную работу установки.

Через трубку пропускался тлеющий разряд постоянного тока напряжением 500—600 V при силе тока в несколько миллиампер. Упругость Pb $(C_2H_5)_4$ следует считать порядка нескольких мм.

Регулируя скорость откачки бо́льшим или меньшим открыванием крана, можно добиться достаточно постоянных условий разряда. При этом яркое фиолетовое отрицательное свечение занимает примерно половину всего расстояния между электродами. Положительное свечение, разделенное на страты, имеет зеленоватый оттенок.

Спектральный состав излучения одинаков на всем протяжении разряда, но распределение интенсивности в нем различное.

В видимой области появляются очень интенсивные банды CH у 4300 и 3900 Å, банды C_2 (Свана), некоторые банды H_2 — вообще довольно слабо.

Из линий водорода присутствуют H_β и H_γ, из линий Pb — 4058 Å.

В ультра-фиолете излучение вообще слабое. На снимках получается сплошное свечение, идущее примерно от 3600 до 2200 Å;

банды CH у 3140 Å, линии Pb (см. табл. 2) и 4 размытые банды в области 2400 Å с интервалами порядка 200 $см^{-1}$, которые благодаря своей совершенно ничтожной интенсивности не могли быть сняты с большой дисперсией и индентифицированы. Короче 2200 Å никакого свечения обнаружить не удалось, может быть потому, что оно поглощалось парами Pb $(C_2H_5)_4$ или продуктами его распада.

В табл. 1 приведены полученные данные при различных условиях возбуждения. Относительные интенсивности оценены произвольно в долях 10.

Таблица 1—Table 1

Emission of $Pb(C_2H_5)_4$ in the glow discharge

Излучение Emission	Интенсивность. Отрицательное свечение Intensity in the negative glow	Интенсивность. Положительное свечение Intensity in the positive column	Интенсивность. Полый катод Intensity in the hollow cathode	Интенсивность. Разряд переменного тока Intensity in the alternating current discharge
CH	10	4	8	6
C_2	4	6	4	6
H_2	2	5	3	5
H	7	2	8	8
Pb	8	10	6	10

Длины волн появляющихся линий Pb, соответствующие им переходы ([1]) и их относительная интенсивность приведены в табл. 2.

Таблица 2—Table 2

Pb lines in the glow discharge in the $Pb(C_2H_5)_4$ vapour

Длина волны в Å Wave-length in Å	Переход Transition	Интенсивность Intensity	Длина волны в Å Wave-length in Å	Переход Transition	Интенсивность Intensity
4058	$s^3P_1 \rightarrow p^3P_2$	10	2802	$d^3F_3 \rightarrow p^3P_2$	9
3740	$s^3P_2 \rightarrow p^1D_2$	3	2663	$s^3P_2 \rightarrow p^3P_2$	5
3700	$d^1D_2 \rightarrow p^3P_2$	10	2614	$d^3D_2 \rightarrow p^3P_1$	9
3640	$s^3P_1 \rightarrow p^3P_1$	10	2577	$s^1P_1 \rightarrow p^3P_2$	4
3573	$p^1D_2 \rightarrow s^1P_1$	3	2476	$s^3P_1 \rightarrow p^3P_1$	4
3262	—	1	2446	—	4
3138	—	1	2412	—	2
2873	$d^3D_3 \rightarrow p^3P_2$	8	2338	$d^3F_2 \rightarrow p^3P_2$	3
2833	—	7	2237	—	4
2823	$d^3F_2 \rightarrow p^3P_2$	7			

Обращает на себя внимание отсутствие переходов на нижний нормальный уровень $^3P_0$, которые могли бы здесь проявиться в виде резонансной линии 2633 Å ($s^3P_1 \rightarrow p^3P_0$).

То, что линии Pb^+ совершенно отсутствуют, показывает, что свободных атомов свинца мало. Наблюдаемые линии излучаются вероятно непосредственно при распаде молекулы $Pb(C_2H_5)_4$, а не в результате возбуждения свободных атомов Pb. Из того, что линии появляются преимущественно в положительном свечении и в разряде переменного тока, следует, что этот процесс вызывается преимущественно медленными электронами.

Укажем еще на удивительное сходство спектра в видимой области со спектром тлеющего разряда в бензоле ([2]): как появляющиеся линии и банды, так и распределение интенсивности в них одинаковы.

Фотохимическая лаборатория
Государственного оптического
института. Ленинград.

Поступило
28 VI 1934.

CHEMICAL PHYSICS

THE DECOMPOSITION OF $Pb(C_2H_5)_4$ IN THE GLOW DISCHARGE

By N. PRILEŽAJEVA

(*Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, 28. VI. 1934*)

The emission spectra of organo-metallic compounds are of interest as they can possibly allow to differentiate the excitation processes in the discharge by the successive appearance of the metal lines, whose excitation potentials are well known.

In the present paper an experimental arrangement is described, which secures stable conditions of the discharge during a long exposure time; also some results with lead tetraethylate are given.

A discharge tube with a quartz window was equipped with *U*-shaped inlet and outlet tubes, both with stopcocks, so that the $Pb(C_2H_5)_4$ vapour might be pumped continuously through the discharge in the direction desired. During the experiments one of the *U*-shaped tubes contained $Pb(C_2H_5)_4$, the other was immersed in liquid air and connected to the pumps. The $Pb(C_2H_5)_4$ vapour then distilled through the discharge and froze out in this second *U*-tube, while the gaseous products of its decomposition were carried off by the pumps. When the $Pb(C_2H_5)_4$ in the first tube was exhausted, the latter was cooled with liquid air and the distillation of the vapour set in in the opposite direction.

By repeating this procedure and gradually opening the stopcocks stable enough pressure conditions could be maintained.

Rectified current (10—15 mA, 500—600 V) was used to run the discharge. A longitudinal magnetic field prevented the destillation of electrons and ions out of the discharge and contributed considerably to the brightness of the emission. Under these conditions the bright violet negative glow occupies nearly half the spacing between the electrodes. The striated positive column has a greenish shade.

In the visible region the CH bands at 4300 Å and 3900 Å are both prominent, some of the C_2 bands (Swan) are present, the many line spectrum of hydrogen is weak. The Balmer lines H_β and H_γ and the Pb line 4058 Å are very strong.

The emission in the ultra-violet is weaker. The spectrograms show a continuous radiation extending from $\lambda \backsim 3600$ Å up to $\lambda \backsim 2200$ Å, the CH bands at 3140 Å, the arc spectrum of Pb (see table 2), and four

diffuse bands at 2400 Å with a regular spacing of 200 cm^{-1}. They were too weak to be photographed with greater dispersion and to be identified. Below 2300 Å no emission could be detected, possibly because it is absorbed by Pb $(C_2H_5)_4$ or its decomposition products.

The emitted spectrum is the same in all parts of the discharge, but its intensity distribution depends on the mode of excitation. Table 1 contains some of the results obtained. The relative intensities are given in arbitrary units, the maximum being taken as 10.

Table 2 contains the wave-lenghts of the Pb-lines observed, their relative intensities, and the corresponding transitions (when known) (1).

It is to be noted that no transitions to the normal state $^3P_0$ take place, as is shown by the complete absence of the resonance line 2633 Å $(s^3P_1 \rightarrow p^3P_0)$.

The spark lines of Pb are also absent. It denotes that only a few free Pb atoms are present in the discharge and leads to the conclusion that the arc spectrum of Pb is emitted at the decomposition of Pb $(C_2H_5)_4$ and not at the excitation of free Pb atoms.

The line emission is strongest in the positive column and in the alternating current discharge, which seems to indicate that the decomposition process is generated chiefly by slow electrons. The decomposition spectrum is strikingly like that of benzene vapour as investigated in the glow discharge (2). The bands appearing and their intensity distribution are nearly the same.

Photochemical Laboratory
of the State Optical Institute.
Leningrad.

Received
28. VI. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1 H. Gieseler und W. Grotrian. Z. Phys., **39**, 377, 1926. 2 D. Harkins and J. Jackson. J. Chem. Phys., **1**, 37, 1933.

ХИМИЯ

Академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и Н. И. ШУЙКИН

О НЕОЖИДАННОМ СВОЕОБРАЗНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ЦИКЛОГЕКСАНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КОНТАКТА С НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ *

Желая выяснить в связи с некоторыми наблюдениями поведение циклогексана при контакте его с никелем, отложенным на гидрате окиси алюминия, в пределах температур 300—350°, мы натолкнулись на явления, которые не лишены теоретического интереса. Sabatier и Senderens (1), как известно, подвергая пары циклогексана действию никеля в атмосфере водорода при температурах 270—280°, заметили наряду с дегидрогенизацией циклогексана и полный распад его до метана:

$$3C_6H_{12} = 2C_6H_6 + 6CH_4.$$

* Доложено в Общем собрании Академии Наук 28 апреля 1934 г.

Если проводить циклогексан при 330° над никелем, отложенным на окиси алюминия в токе водорода со скоростью 1 см³ в 5 минут, то наряду с дегидрированием его до бензола и глубоким распадом циглогексана до метана наблюдается образование в значительном количестве фракций углеводородов, кипящих выше бензола.

При проведении 18.4 г циклогексана над таким никелевым катализатором, в указанных выше условиях, мы получили 6.8 г катализата с показателем лучепреломления n_D^{19} 1.4909, не содержащего олефиновых углеводородов. При перегонке его над натрием при 759 мм выделены следующие фракции:

1.	78—105°	1.5 г	$n_D^{20} = 1.4943$	
2.	105—110°	0.8 г	„ 1.4957	
3.	110—130°	1.0 г	„ 1.4901	
4.	130—140°	2.7 г	„ 1.4873	$d_4^{20} = 0.8516$
	Остаток ок. 5 г			

При ближайшем исследовании фракции 130—140° оказалось, что она состоит из смеси ксилола (главным образом) и диметилциклогексана. Будучи подвергнута исчерпывающему бромированию (в присутствии бромистого алюминия) она легко и с хорошим выходом была превращена в тетрабром-*p*-ксилол с т. пл. 256—257°. Фракция 105—110° таким же обромлением дала пентабромтолуол с т. пл. 283—285°. При повторении опыта в тех же условиях было проведено над катализатором 38.9 г, циклогексана и получено 15.5 г катализата с $n_D^{18} = 1.4939$ из которого при повторной перегонке над натрием при 755 мм были выделены следующие фракции:

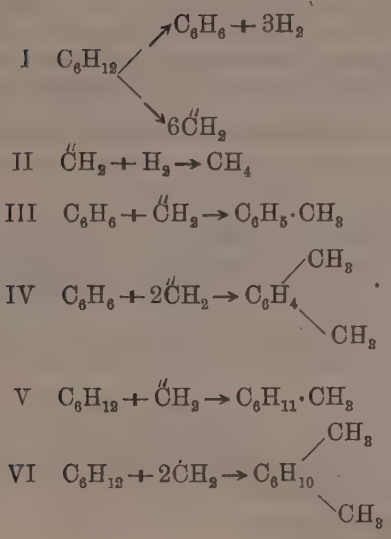
1.	80— 85°	9 г	$n_D^{20} = 1.4952$
2.	85—100°	3.5 г	„ 1.4948
3.	100—127°	2.0 г	„ 1.4932
	Остаток ок.	0.5 г	

Из этого остатка также был получен пербромид, который после двукратной перекристаллизации из толуола плавился при 256—257°. В собранном над водой газе (избыточный водород + водород, выделившийся при дегидрогенизации и продукты разложения) олефинов не найдено; газ содержал 54.7% водорода, а остальное — метан.

В последующих опытах, проведенных при 350°, мы также получали катализаты, содержащие кроме бензола и вышекипящие фракции углеводородов. Даже из катализата, полученного при 300°, была выделена небольшая фракция, кипевшая в интервале 85—97° и состоящая из смеси бензола и толуола.

Нами подмечено, что содержание найденных в катализатах гомологов бензола падает по мере удлинения срока работы катализатора.

Полученные нами предварительные результаты не оставляют сомнения в том, что циклогексан в описанных условиях претерпевает не только распад до метана, но и усложнение своего состава синтетическим процессом. Механизм образования из циклогексана толуола и ксилола диметилциклогексана мы представляем себе участием в этом процессе свободных метиленовых радикалов, на которые в первую очередь и распадается гексаметилен в контакте с нашим катализатором: эти радикалы метилируют образовавшийся в результате дегидрогенизации бензол до метил-бензола и диметилбензола, а уцелевшие при дегидрировании молекулы циклогексана — до метил- и диметилциклогексана.



Если при действии очень высокой температуры 900—950° в сильно разреженном пространстве на органические соединения можно наблюдать, как известно, появление свободных радикалов, то эти же радикалы, очевидно, под влиянием контакта с катализаторами могут возникать и при более низких температурах, когда имеет место распад органических соединений.

Исследование в указанном направлении нами продолжается.

Выводы

1. Циклогексан в контакте с никелем, отложенным на окиси алюминия, претерпевает в присутствии водорода при 300—350° своеобразное превращение с усложнением своего состава синтетическим процессом.

2. Наряду с дегидрогенизацией циклогексана до бензола, в указанных условиях, одновременно протекает также глубокий распад его на свободные метиленные радикалы.

3. Часть образовавшихся метиленных радикалов гидрируется до метана, а другая часть метилирует получающийся бензол с образованием толуола и ксилола, а оставшийся неизмененным циклогексан — до метилциклогексана и диметил-циклогексана.

Лаборатория органической химии
Московского государственного
университета

Поступило
31 V 1934.

CHEMIE

ÜBER EINE EIGENARTIGE VERWANDLUNG VON CYCLOHEXAN UNTER DEM EINFLUSSE VON KONTAKT MIT EINEM Ni-KATALISATOR

Von N. ZELINSKIJ, Mitglied der Akademie, und N. ŠUJKIN

ZUSAMMENFASSUNG

1) Cyclohexan erleidet in Gegenwart von Ni, auf Aluminiumhydroxyd niedergeschlagen, in Wasserstoffatmosphäre bei 330—350° eine eigenartige Umwandlung, die zur Bildung von komplizierter gebauten Kohlenwasserstoffen führt.

2) Neben einer Dehydrierung des Cyclohexans zu Benzol tritt unter den genannten Bedingungen eine weitgehende Spaltung ein, bis auf die freien Methylenradikalen.

3) Diese letzteren werden teilweise bis zu Methan hydriert, zum Teil dagegen lagern sie sich an das entstehende Benzol an unter Bildung von Toluol und Xylol, sowie an das unveränderte Cyclohexan, wobei Methylcyclohexan und Dimethylcyclohexan entstehen.

Laboratorium für organische Chemie
der Staatlichen Universität.
Moskau.

Eingegangen
d. 31. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] C. R., 132, 566 (1901), см. также C. R. 137, 240 [1903].

ХИМИЯ

В. С. САДИКОВ и А. Ф. ШОПИН

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВА БЕЛКОВ ПРИ ХРАНЕНИИ МЯСА В АНТИСЕПТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 14 VI 1934*)

Если исключить влияние микрофлоры на мясо посредством погружения его в толуол или соприкосновения с парами сероуглерода, то в зависимости от продолжительности хранения и температуры белки кроличьего мяса испытывают своеобразные изменения своих свойств.

В мясе только что убитого кролика количество азота растворимых белков составляет около 43.7% от общего азота. После двухсуточного хранения в толуоле при 17° содержание растворимого азота составляет 35.7%; часть растворимых протеинов превратилась в нерастворимые протеины. Считая на сухое вещество, мы имеем в парном мясе 14.1% азота общего, 3.18% азота водорастворимых белков и 3.08% азота солерастворимых глобулинов. По истечении 2 суток хранения в толуоле при 17° количество водорастворимого азота не изменяется (3.18%), а количество солерастворимого азота уменьшается с 3.08% до 1.85%, при полном отсутствии аммиака, указывающем на угнетение микрофлоры.

Более подробное представление относительно изменений, происходящих в мясе при толуольном хранении его, дает табл. 1, показывающая

распределение различных белковых фракций, выраженное в процентных отношениях их азота к общему азоту мяса, принятому за 100.

Таблица 1

Распределение разных форм белкового азота при хранении мяса в толуоле при 17° в % от общего азота

Сроки хранения в сутках	Общий растворимый в воде	Коагулируемый при нагревании водной вытяжки	Не коагулируемый (пептоновый) осаждаемый фосфовольфрамовой кислотой	Не коагулируемый с остатком неосаждаемый фосфовольфрамовой кислотой	Солерастворимый глобулиновый	Азот не извлеченный водой и солевым раствором
0	21.84	10.14	3.68	7.94	21.84	56.33
1	21.20	8.58	3.97	8.51	15.03	63.77
2	22.55	9.08	4.25	8.51	13.12	64.33
27	22.12	6.17	6.81	9.14	—	—

Таблица 2

Содержание растворимого белкового азота в мясе при хранении его в толуоле при 37° в % от общего азота, принятого за 100

Сроки хранения в сутках	Азот белков, растворимых в воде и солевом растворе	Неизвлеченный азот
0	47.93	52.07
1	22.79	77.21
2	21.54	78.46
25	26.52	73.48
44	24.93	75.07
140	25.90	74.10

Количество белкового азота растворимого (извлекаемого водой и солевым раствором) резко снижается в течение первых суток хранения мяса при 37°, а затем оно испытывает лишь незначительные колебания. Наблюдается при этом уменьшение коагулируемых альбуминов и нарастание пептонов; происходит сильное снижение глобулинов и увеличение неизвлекаемого азота. При хранении после 2 суток, и до 140 суток, не имеют места особенно существенные изменения в распределении форм азота, ибо положение как бы стабилизируется в течение 1 или 2 суток.

В случае применения температуры хранения в 56—60° наблюдается на вторые сутки некоторое уменьшение водорастворимого белкового

азота: с 21.92% до 17.39% и весьма значительное уменьшение солерастворимого глобулинового азота: с 27.46% до 6.11% и с 20.62% до 4.38%. Количество водо- и соле-неизвлекаемого азота увеличивается с 50.64% до 76.15%. Изменения альбуминовой фракции при 55—60° идет несколько иначе, чем при 37°: в первом случае хранение мяса сопровождается более глубоким распадом альбуминов до пептонов и аминокислот, тогда как глобулины приходят в более уплотненное состояние глобуланов.

При толуольном хранении мяса, которое напоминает процесс так называемого созревания мяса, происходит главным образом уплотнение глобулинов и превращение их в глобуланы и только ограниченное расщепление белков под влиянием энзимов мяса. При септических условиях в первую очередь атакуются глобулины; превращение глобулинов в глобуланы делает мясо менее уязвимым по отношению к микробам. Это уплотнительное превращение осуществляется повидимому при участии особых энзимов.

После 11-суточного хранения кроличьего мяса при комнатной температуре в парах CS_2 наблюдается весьма незначительное уменьшение растворимого в воде белкового азота и весьма заметное уменьшение солерастворимого азота. Уменьшение альбуминового азота сопровождается увеличением альбумино-пептонового азота тогда как уменьшение глобулинов не влечет за собой увеличения глобулин-пептонов. Увеличение количества аминокислот не имеет места. Количество неизвлекаемого азота после 11 суток хранения мяса в парах CS_2 нарастает с 48.82% до 59.72%

Хранение мяса в парах CS_2 исключает воздействие на мясо ферментов бактериального происхождения, не уничтожая однако действия протеолитических энзимов самого мяса. Пары CS_2 не влияют денатурирующим образом на белок мяса. Хранение в парах CS_2 сопровождается незначительным распадом альбуминов до стадии пептонов и переходом солерастворимых глобулинов в солерастворимые глобуланы.

Белковая лаборатория
Ленинградского института
пищевой промышленности.

Поступило
14 VI 1934.

CHEMISTRY

ALTERATION OF PROTEIN PROPERTIES DURING MEAT STORAGE IN ANTISEPTIC CONDITIONS

By V. SADIKOV (SSADIKOW) and A. ŠOŠIN

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 14. VI. 1934*)

When the influence of microflora upon meat is excluded by immersion of the latter into toluene or by a contact with carbon disulphide vapours, the properties of rabbit meat proteins are singularly altered, depending upon the storage and temperature.

The meat of a fresh killed rabbit contains about 43% of soluble protein N in relation to the total N.

After two days of storage in toluene at 17° the content of soluble N forms 35.7% a part of soluble proteins is converted into insoluble ones. Calculated in relation to dry substance we have in fresh meat 14.1% of total N, 3.18% of water soluble protein N and 3.08% of salt soluble globulin N. After two days of storage in toluene at 17° the amount of water soluble protein N does not change (3.18%) but that of salt soluble N

decreases from 3.08 to 1.85%, ammonia being completely absent, which shows the oppression of microflora. A more detailed picture of alterations occurring in meat during toluene storage is given in table 1, which shows the distribution of different protein fractions expressed in % of their N content, total N of meat being taken for 100.

Table 1

Distribution of different protein N forms during meat storage in toluene at 17° in % of total N

Number of days	Total N soluble in water	Coagulable on heating from water extract	Uncoagulable peptone N precipitable by phosphotungstic acid	Uncoagulable with residue non-precipitable by phosphotungstic acid	Globulin N soluble in salt solution	N non extractable by water and salt solution
0	21.84	10.14	3.68	7.94	21.84	56.32
1	21.20	8.58	3.97	8.51	15.03	63.77
2	22.55	9.08	4.25	8.51	13.12	64.33
27	22.12	6.17	6.81	9.14	—	—

Table 2

Soluble protein N content in meat during toluene storage at 37° in % of total N

Number of days	N of proteins soluble in water and salt solution	Non extractable N
0	47.93	52.07
1	22.79	77.21
2	21.54	78.46
25	26.52	73.48
44	24.93	75.07
140	25.90	74.00

The amount of soluble protein N (extractable by water and salt solution markedly decreases during the first 24 hours of meat storage at 37° and then shows only slight fluctuations, a decrease of coagulable albumins and an increase of peptones as well as a considerable decrease of globulins and an increase of non extractable N being observed. From the 2nd to 140th day no considerable alteration in the distribution of N forms occurs, as the conditions are stabilized during the first two days.

In case of storage at 56—60° a certain decrease of water soluble protein N, from 21.92% to 17.39% and a very considerable decrease of salt soluble albumin N from 27.46% to 6.11% and from 20.62% to 4.38% has been observed on the second day. The amount of water and salt

soluble N increases from 50.64% to 76.15%. The alteration of the albumin fraction at 55—60° takes a somewhat different course than at 37°. In the first case meat storage is attended by a deeper decomposition of albumins into peptones and amino-acids, since globulins are condensed into globulans.

When meat is preserved in toluene, which reminds one of the meat ripening process, there occur principally a condonsationof globulins and their conversion into globulans and only a limited amount of protein splittingunder the influence of meat enzymes.

In septic conditions globulins are attacked first; the conversion of globulins into globulans makes the meat vulnerable by microbes. It seems that this condensing conversion is accomplished by special enzymes.

After 11 days of storage of rabbit meat at room temperature in CS_2 vapours, a very insignificant decrease of water soluble and a very considerable decrease of salt soluble protein N can be observed. The decrease of albumin N is accompanied by an increase of albumin peptone N, while the decrease of globulin does not involve an increase of globulin peptones. The increase of the amino-acid content does not take place. The amount of non-extractable N increases after 11 days of meat storage in CS_2 vapours from 48.82% to 59.72%.

The storage of meat in CS_2 excludes the influence of ferments of a bacterial origin on meat, but does not eliminate the action of the proteolytic meat enzymes. CS_2 vapours have no denaturing influence on meat protein. The storage in CS_2 vapours is attended by an inconsiderable decomposition of albumins into peptones and by a conversion of water soluble globulins into water insoluble globulans.

Protein Laboratory
of the Leningrad Institute
of Food Industry.

Received
14. VI 1934.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. КРАУЗЕ, М. С. НЕМЦОВ и Е. А. СОСКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

КИНЕТИКА ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА, ПСЕВДОБУТИЛЕНА, ИЗОБУТИЛЕНА И АМИЛЕНОВ [1]

(*Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 VI 1934*)

Для решения ряда вопросов, связанных с механизмом крэкинг процесса и деструктивной гидрогенизации, весьма существенно установление закономерностей кинетики полимеризации гомологов этилена. Однако, за исключением нескольких работ, преследовавших иные цели [2,3], проведенных при температурах распада [4—10] или в присутствии катализаторов [11,12], в литературе эти данные отсутствовали.

Основной методической трудностью исследования полимеризации высших олефинов была необходимость учета изомерии углеводородов с числом атомов более трех, как в отношении исходных продуктов, так и возможной изомеризации в условиях реакции. Поскольку же в настоящей работе пока была поставлена задача установления лишь основных закономерностей, зависящих от строения и молекулярного веса углеводородов, представлялось возможным избежать необходимости синтезирования совершенно чистых изомеров и контролирования их образования в процессе.

Исходные пропилен, изобутилен и амилен были получены из соответствующих спиртов по Ипатьеву. Псевдобутилен получался из нормального бутилового спирта по Кингу ([13]). Судя по анализу дробным поглощением серной кислотой ([14]), изобутилен содержал 24% нормальных бутиленов, а псевдобутилен — 2.5% изобутилена. В качестве „амилена" фигурировала кипевшая в пределах 27—36° фракция продукта дегидратации изоамилового спирта брожения неисследованного строения.

Методика оставалась той же, что и в предыдущей работе ([1]), и была дополнена лишь тем, что высшие олефины и частично пропилен запаивались в толстостенные стеклянные трубки, которые помещались (по три) в изотермическую бомбу и служили реакционными сосудами. В бомбу задавалось противодавление водородом или бензолом.

Для пропилена, как показала экспериментальная проверка, при расчете константы скорости лучше всего применимо уравнение, использованное нами для этилена ([1]). Изобутилен и псевдобутилен показали весьма малое изменение скорости полимеризации во времени, и потому для расчета было применено уравнение для средней скорости $K = \frac{x}{C\tau}$, где x — прореагировавшая часть, C — концентрация в граммолях в литре и τ — время в минутах.* Для „амилена", представлявшего собой неизвестную смесь, было установлено, что присутствие более легко полимеризующегося изомера дает некоторое повышение скорости в начальный период. Однако использование обычного бимолекулярного уравнения дало удовлетворительное постоянство константы, и это уравнение, хотя не отражало действительного механизма реакции, но для настоящего случая оказалось приемлемым.

Кинетика реакции. Поставленные с каждым из упомянутых углеводородов серии опытов с изменяющейся начальной концентрацией показали, что скорость реакции прямо пропорциональна квадрату концентрации, т. е. формально имеет место, как и в случае этилена, второй кинетический порядок реакции.

Так, например, для пропилена при 370° при исходных концентра-

Наименование олефина	$K.10^8$ при 370°	Отношение к скорости для этилена	B	E в кал.	Экспериментальные отклонения в определениях E в кал.
$CH_2=CH_2$	6.2	1.00	10.85	38.400	± 200
$CH_3-CH=CH_2$	2.0	0.32	10.2	38.000	± 500
$CH_3-CH=CH-CH_3$ . .	1.1	0.18	10.0	38.000	±1000
CH_3 > $C=CH_2$ . . . . . CH_3	2.5	0.40	12.3	43.000	±1000
Амилен (неизвестного строения)	0.7	0.11	9.8	38.000	±2000

* Невозможность применения обычного уравнения для бимолекулярной реакции, как указывалось в предыдущем сообщении, вытекает из способности продуктов уплотнения вновь вступать в реакцию с исходным олефином.

циях 1.61; 3.14; 3.16; 4.50 граммолей в литре были получены следующие значения константы $K.10^3$: 1.8; 2.0; 1.7 и 2.1. Для изобутилена при исходных концентрациях 1.77; 2.96 и 5.07 граммолей в литре $K.10^3$ во всех случаях равнялось 2.2 Для псевдобутилена соответственно 1.74; 3.68 и 4.48 граммолей в литре дали $K.10^3$ равными 1.25; 1.05 и 1.15. То же наблюдалось и при других температурах.

Серии опытов, поставленные при различных температурах и продолжительностях, обеспечивающих примерно равную глубину превращения (20—30%), привели к следующим, помещенным в таблице значениям элементов уравнения

$$\lg K = B - \frac{E}{RT},$$

описывающего зависимость константы скорости полимеризации (выраженной в виде части исходного продукта, реагирующей в минуту при концентрации олефина равной одному граммолю в литре) от температуры. Там же для сравнения приведены для этилена полученные в предыдущей работе, а также абсолютные значения $K.10^3$ при 370° и относительная скорость по сравнению с этиленом.

Сопоставление данных, полученных при изучении кинетики полимеризации всех упомянутых углеводородов, приводит к следующим общим выводам.

1. Полимеризация олефинов при высоких начальных концентрациях протекает гомогенно и гетерогенный эффект не наблюдается.

2. Несмотря на то, что механизм реакции отличен от обычной консекутивной бимолекулярной реакции ([1]), формально наблюдается второй кинетический порядок.

3. Скорость реакции полимеризации олефинов нормального строения быстро падает с увеличением молекулярного веса.

4. Наличие двух цепей у двойной связи обусловливает повышенную скорость реакции термополимеризации.

5. Величина энергии активации для полимеризации олефинов нормального строения, в пределах точности определения, не меняется с увеличением молекулярного веса.

6. Сопоставляя близость величин энергии активации для гомологов нормального строения с закономерным падением скорости реакции при увеличении молекулы олефина, следует предположить, что наличие одиночных цепей у двойной связи практически не изменяет энергетической характеристики этой связи, но создает некоторые стерические затруднения для реакции.

7. Наличие двух цепей у одного из углеродных атомов двойной связи, повидимому, изменяет энергетическую характеристику олефиновой группировки, что приводит к увеличению энергии активации реакции полимеризации.

Государственный химический институт
высоких давлений.
Ленинград.

Поступило
16 VI 1934.

AN INVESTIGATION OF THE POLYMERIZATION OF OLEFINES

KINETICS OF THE THERMAL POLYMERIZATION OF PROPYLENE, ISOBUTYLENE, AND AMYLENE (1)

By M. KRAUSE, M. NEMCOV, and E. SOSKINA

(*Communicated by N. Semenov, Member of the Academy, 16. VI. 1934*)

It is most essential for the solution of a number of problems connected with the mechanism of the cracking process and the destructive hydrogenation to determine the laws of the polymerization kinetics of ethylene homologues. Such data are, however, not to be found in literature with the exception of a few investigations having other aims (2,3), carried out at decomposition temperatures (4—10) or in the presence of catalysts (11,12).

The fundamental difficulty in carrying out investigations of the polymerization of the higher olefines consists in the necessity of allowing for the isomerism of hydrocarbons of more than three atoms as regards both initial products and possible isomerization under the conditions of the reaction. But inasmuch as the present investigation had as its object only the determination of the fundamental laws depending on the structure and molecular weight of the hydrocarbons, it was possible to avoid the necessity of synthesizing absolutely pure isomers and of controlling their formation during the process.

The initial propylene, isobutylene and amylene were obtained from corresponding alcohols by Ipatiev's method. Pseudobutylene was obtained from normal butyl alcohol by King's method (13). According to fractional absorption analysis by sulphuric acid (14) isobutylene contained 24 per cent of normal butylenes and pseudobutylene contained 2.5 per cent of butylene. The 'amylene' used was a fraction of the dehydration product of isoamyl fermentation alcohol of unknown structure boiling at 27—36° C.

The procedure was the same as that used in the preceding investigation (1), the higher olefines and partly propylene being sealed in thick-walled glass tubes that were placed (three at a time) in an isothermal bomb and served as reaction vessels. Counter-pressure inside the bomb was set up by hydrogen or benzene.

As shown by experimental check-up, the equation used by us for ethylene (1) is the most suitable for calculating the velocity constant for propylene. Isobutylene and pseudobutylene showed very small changes in polymerization velocity during the reaction and therefore in computations we used the equation for the mean velocity $K = \frac{x}{C\tau}$, where x is the reacting part, C — the concentration in gram moles per litre, and τ — the time in minutes. It was proved for 'amylene' which was an unknown mixture, that the presence of a more readily polymerizing isomer results in an increased velocity during the initial period. However, the application of the usual bi-molecular equation gave a satisfactorily uniform value for the constant, and although this equation does not represent the actual mechanism of the reaction, it was found to be applicable in the present case.

The Kinetics of the Reaction. A series of experiments carried out with each of the above hydrocarbons with varying initial concentrations showed that the reaction velocity varies directly as the

square of the concentration, i. e. formally we have, as in the case of ethylene, the second kinetic order of reaction.

So, for example, for propylene at 370° with initial concentrations of 1.6, 3.14, 3.16, 4.50 gram moles per litre, the following values were obtai-

Olefine	$K.10^3$ at 370°	Velocity ratio for ethylene	B	E in cal	Experimental errors in determinations of E in cal.
$CH_2=CH_2$	6.2	1.00	10.85	38.400	± 200
$CH_3-CH=CH_2$	2.0	0.32	10.2	38.000	± 500
$CH_3-CH=CH-CH_3$ . .	1.1	0.18	10.0	38.000	± 1000
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}C=CH_2$	2.5	0.40	12.3	43.000	± 1000
Amylene (of unknown structure)	0.7	0.11	9.8	38.000	± 2000

ned for the constant $K.10^3$: 1.8, 2.0, 1.7, and 2.1. For isobutylene with initial concentrations of 1.77, 2.96, and 5.07 gram moles per litre, $K.10^3$ was in all cases 2.2. For pseudobutylene with initial concentrations of 1.74, 3.68, and 4.48 gram moles per litre, the values obtained for $K.10^3$ were 1.25, 1.05, and 1.15. The same was observed at other temperatures.

A series of experiments made at varying temperature and with time-factors guaranteeing a more or less equal depth of conversion (20—30%) led to the tabulated below values of the elements of the equation

$$\lg K = B - \frac{E}{RT},$$

which formulates the dependence of the polymerization velocity constant (expressed as the part of the initial product reacting per minute, the olefine concentration being one gram mole per litre) upon temperature. In the same table we give the data for ethylene obtained in our preceding investigation and also the absolute values of $K.10^3$ at 370° and the relative velocity as compared with ethylene.

Comparing the results obtained from studying the polymerization of all the above mentioned hydrocarbons, we come to the following general conclusions.

1. The polymerization of olefines of high initial concentrations is homogeneous and no heterogeneous effect is to be observed.

2. Notwithstanding the fact that the mechanism of the reaction differs from the usual consecutive bimolecular reaction (1), the second kinetic order is formally observed.

3. The polymerization reaction velocity of olefines of normal structure rapidly decreases with increase in molecular weight.

4. The existence of two chains to the double bonds causes a higher reaction velocity of thermopolymerization.

5. The activation energy for the polymerization of olefines of a normal structure does not change with an increase in molecular weight (as far as could be determined by the procedure used).

6. On comparing the closeness of the activation energy values for homologues of a normal structure with the regular decrease in the reac-

tion velocity on an increase in molecular weight, we are led to the hypothesis that the existence of single chains to the double bonds practically does not alter the energetical characteristics of this bond but sets up certain steric difficulties for the reaction.

7. The existence of two chains to one of the carbon atoms of the double bond changes, it would seem, the energetic characteristics of the olefine grouping and leads to an increase in the activation energy of the polymerization reaction.

State Chemical Institute
of High Pressures.
Leningrad.

Received
16. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] М. В. Краузе, М. С. Немцов и Е. А. Соскина. ДАН, 1934, т. II, № 5, стр. 301. M. Krause, M. Nemcov, and E. Soskina. C. R. Acad. Sci URSS, 1934, v. II. № 5, p. 305. [2] S. Lenher. J. Am. Chem. Soc., **54**, 1833 (1932). [3] A. Dunstan, E. Hague, and R. Wheeler. J. Soc. Chem. Ind., **51**, 131—37 (1932). [4] F. Frey and D. Smith. Ind. Eng. Chem., **20**, 948 (1928). [5] C. Hurd and L. Spence. J. Am. Chem. Soc., **51**, 3353 (1929). [6] R. Wheeler and Wood. J. Chem. Soc., 1819—28 (1930). [7] C. Hurd and Meinert. J. Am. Chem. Soc., **52**, 4978—90 (1930). [8] A. Dunstan, E. Hague, and R. Wheeler. Ind. Eng. Chem., **26**, 307—14 (1934). [9] I. Norris and G. Tomson. J. Am. Chem. Soc., **53**, 3108—3115 (1931). [10] R. Pease and J. Morton. J. Am. Chem. Soc., **55**, 3190—200 (1933). [11] С. В. Лебедев и Г. Г. Коблянский. ЖРХО, **61**, 2176 (1929) и **62**, 1051 (1930). S. Lebedev and G. Koblianskij. Journ. Russ. Chem. Soc., **61**, 2176 (1929) and **62**, 1051 (1930). [12] F. Gaher. Ind. Eng. Chem., **25**, 1122 (1933). [13] King. J. Chem. Soc., H **5**, 1406 (1919). [14] М. Б. Маркович и В. В. Пигулевский. Нефт. Хоз., **22**, 425—44 (1930). M. Markovič and V. Pigulevskij. Oil Ind., **92**, 425—44 (1930).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и Л. С. ЛАНДЕ

ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ СТЕКЛА

(*Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 29 V 1934*)

Окислы железа для большого числа сортов стекла являются вреднейшей примесью. Наличие не только десятых, но иногда сотых процентов окислов железа в стекле достаточно, чтобы сделать его непригодным для определенных целей.

В большинстве случаев обесцвечивание стекла приводит к понижению общей прозрачности стекла. Исключение составляет лишь случай ввода для обесцвечивания стекла мышьяковистого ангидрида и сурьмы, которые образуют с закисью железа бесцветные соединения. В этом случае, зелено-голубая окраска, обусловливаемая закисью железа, исчезает. Остается лишь окраска, вызываемая окисью железа.

Стремление повысить общую пропускаемость стекол, приблизить ее к 100%, получить стекла стабильные по цвету в видимой и невидимой части спектра, ликвидировать или свести до минимума соляризацию ультра-фиолетовых стекол, заставляет нас удалить из стекла окислы железа.

Некоторые исследователи, как, например, Шмидт ([1]), пытались удалить окислы железа в процессе варки стекла бурлением газообразным хлором. Они предполагали перевести железо в летучее хлорное, которое по их мнению должно было легко удалиться из сплава. Однако, метод этот не оправдал возложенных на него надежд.

Некоторые исследователи пытались удалить окислы железа из шихты, а многие — сосредоточили свое внимание на обогащении кварцевого песка, основного сырья, через которое в стекло больше всего вводится окислов железа.

Обогащение основного сырья стекольной шихты — кварцевого песка и освобождение его от железа возможно различными физическими и химическими методами.

Выбор того или иного метода освобождения материала от окислов железа должен базироваться на минералогическом, химическом и гранулометрическом анализе кварцевого песка.

Для каждого сорта кварцевого песка, в зависимости от его происхождения, химической, минералогической и гранулометрической структуры, должен быть подобран один или несколько методов очистки. Далеко не безразлично, покрыто ли кварцевое зерно гематитом, лимонитом или магнетитом, включены ли эти разновидности внутри зерна, какие силикаты и соединения железа являются механическими примесями кварцевого песка.

Из физических методов очистки песка нам известны: электромагнитная и воздушная сепарация, а также промывка водой.

Условия электромагнитной очистки кварцевых песков изучал в Венгрии Putnoky (2). У нас в Союзе в заводском масштабе этот метод был применен на стекольном заводе „Дагогни", где удавалось около половины железа выделить из песка.

Метод электромагнитной сепарации может быть применен лишь в том случае, если железо, находящееся в песке, — магнитно.

Воздушная сепарация, примененная одним из нас в 1915 г. на одном из стекольных заводов, позволила удалить около половины содержавшегося в песке железа.

Промывка песка водой иногда полезна, но не является радикальным средством.

Из химических методов, мокрые методы, основанные на растворении окислов железа, находящихся на поверхности зерен песка, изучались Босуеллом и Педдлем (3). Тем же занимался Шпрингер (4). Однако, все мокрые химические методы не привели к желанным результатам. Частично этими дорогими и сложными методами железо удалялось, но большая его часть все же оставалась в песке.

Большой интерес представляет метод химической газовой очистки песка, разработанный в Англии Инглишем (5) и практически применяемый на заводе оптического стекла Chance Brothers. Способ Инглиша заключается в обработке песка при высокой температуре сернистым газом и хлором.

Песок, содержавший до обогащения 0.008% Fe_2O_3, после обогащения содержал его 0.003%.

Нам, к сожалению, не приходится иметь дело с песками, содержащими 0.008%. Даже заводы оптического стекла получают пески с содержанием Fe_2O_3 в количестве нескольких сотых долей процента.

Поэтому для нас обезжелезивание песков приобретает особо важное значение.

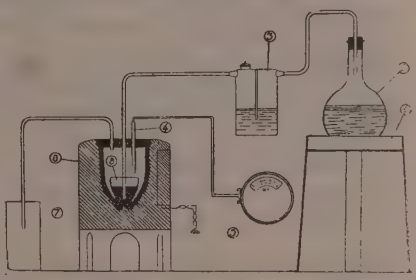
Экспериментальная работа Государственного института стекла

В Институте стекла были опробованы два способа газовой очистки песка.

В качестве реактивных газов применялся в одном случае хлор, а в другом — газообразный хлористый водород. Был опробован и метод восстановления окислов железа окисью углерода с последующей магнитной сепарацией. Точно также изучено было влияние предварительного спекания песка с NaCl в присутствии каолина, с целью использования конституционной воды, выделяющейся при высоких температурах.

Так как метод химической очистки газообразным хлористым водородом дал наиболее ощутимые результаты, мы ограничиваемся изложением этой экспериментальной части.

На фигуре 1 дана схема лабораторной установки, а на фиг. 2 — схема лабораторной печи для очистки песка.

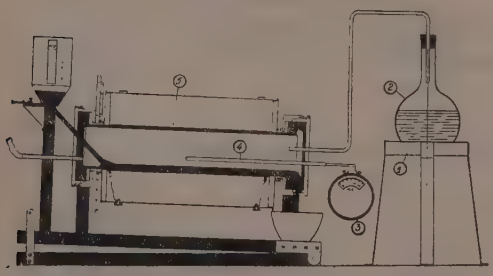


Фиг. 1. Схема лабораторной установки для обезжелезивания песков. *1*. Водяная баня; *2* — колба; *3* — промывалка; *4* — термопара; *5* — милливольтметр; *6* — электро-печь *7* — поглотитель; *8* — тигель с песком.

Первые лабораторные опыты были проведены в электрической печи Haereus'a с платиновой обмоткой. В печь помещался фарфоровый тигель, в который загружался кварцевый песок — всегда во всех опытах 10 г. Печь закрывалась крышкой, в которой просверлены три отверстия для термопары, трубки, вводящей HCl, и трубки, отводящей избыточный HCl и $FeCl_3$.

Хлористый водород добывался из крепкой соляной кислоты удельного веса 1.19, которая нагревалась в колбе на электрической водяной бане. Хлористый водород пропускался через промывалку Тищенко.

Обогащению подвергались сперва два песка *A* и *B* с содержанием 0.32 и 2.07% Fe_2O_3.



Фиг. 2. Схема лабораторной установки вращающейся печи для обезжелезивания песков. *1* — водяная баня; *2* — колба; *3* — милливольтметр; *4* — термопара; *5* — вращающаяся печь.

В табл. 1 (стр. 270) приведены результаты обезжелезивания этих двух песков при разных температурах и времени.

Затем были подвергнуты обезжелезиванию пески с меньшим содержанием железа — люберецкий (*C*) с содержанием Fe_2O_3 до обогащения 0.044% и магнитогорский (*D*) с содержанием 0.104%. Для создания оптимальных условий воздействия газообразного HCl на железо, включенное внутри кварцевого зерна, мы исследуемые пески подвергли механическому дроблению (магнитогорский пылевидный кремнезем достаточно мелкозернистый — дополнительно не измельчался), а также предварительному прокалу в интервале 575—600°, полагая, что образующиеся трещины в зернах кварцевого зерна при переходе β-кварца в α должны способствовать проникновению газообразного HCl.

Таблица 1

Температура обработки газообразным хлористым водородом	Продолжительность обработки в минутах	Песок *A*		% удаленного Fe_2O_3	Песок *B*		% удаленного Fe_2O_3
		Fe_2O_3 в %			Fe_2O_3 в %		
		До обогащения	После обогащения		До обогащения	После обогащения	
500	120	0.32	0.20	37.5	2.07	0.67	67.7
600	120	0.32	0.12	62.5	2.07	0.24	88.4
700	120	0.32	0.11	65.7	2.07	0.20	91.3
800	30	0.32	0.08	75.0	2.07	0.09	95.7
900	30	0.32	0.04	87.5	2.07	0.03	98.6

Из предыдущих опытов мы установили оптимальное время и температуру газовой обработки — 30 мин., 900°.

Ниже в табл. 2 мы даем результаты опытов с люберецким песком и магнитогорским пылевидным кремнеземом при 900° в течение 30 мин.

Таблица 2

№ №	Пески и их обработка	Fe_2O_3 до и после обогащения в %	% удаленного Fe_2O_3
1	Люберецкий, до обогащения	0.044	—
2	„ обогащенный без подогрева	0.015	65.9
3	„ „ с подогревом	0.013	70.5
4	„ „ без подогрева, измельченный	0.006	86.4
5	Люберецкий, обогащенный с подогревом, измельченный	0.004	90.9
6	Магнитогорский, до обогащения . . .	0.104	—
7	„ обогащенный без подогрева	0.013	87.5
8	Магнитогорский, обогащенный с подогревом	0.007	93.3

Контрольные анализы песков до и после их обогащения проведены в Институте прикладной минералогии проф. Вискондом.

Государственный экспериментальный институт стекла. Москва.

Поступило 19 V 1934.

HERSTELLUNG VON EISENFREIEM GLAS

Von I. KITAJGORODSKIJ und L. LANDE

(*Vorgelegt von I. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 29. V. 1934*)

Im Glasinstitut wurden zwei Verfahren zum Reinigen von Sand unter Beihilfe von Gas probiert. Dazu wurde in einem Falle Chlor, im anderen gasförmiger Chlorwasserstoff verwandt. Geprüft wurde ferner das Verfahren der Reduktion von Eisenoxyden durch Kohlenoxyd mit nachfolgender magnetischer Separation. Auch wurde der Einfluss von vorhergehendem Verschmelzen des Sandes mit NaCl in Gegenwart von Kaolin untersucht zwecks Ausnutzung des bei hohen Temperaturen sich aussondernden Konstitutionswassers.

Da das chemische Verfahren mit gasförmigem Chlorwasserstoff uns die zutreffendsten Resultate ergab, so begnügen wir uns hier mit einem Bericht über diese Teilgruppe von Versuchen.

Nachfolgend gibt Abb. I ein Schema der Versuchsanordnung und Abb. 2 ein Schema des zur Reinigung des Sandes in Laboratoriumsverhältnissen verwandten Versuchsofens.

Die ersten Versuche wurden im elektrischen Ofen von Haereus mit Platindrahtwickelung ausgeführt. In den Ofen wurde ein Porzellantiegel gestellt, welcher jedesmal mit dem gleichen Quantum von 10 g Quarzsand angefüllt war. In den Deckel des Ofens waren drei Öffnungen gebohrt für das Thermoelektrodenpaar, für die das HCl zuführende und die den Überschuss des HCl sowie des $FeCl_3$ abführende Röhre.

Der Chlorwasserstoff wurde aus starker Salzsäure von 1.19 spez. Gewicht dargestellt, welche in einem Glasgefäss auf einem elektrischen Wasserbade erhitzt wurde. Der Chlorwasserstoff wurde durch eine Waschvorkehrung nach Tiščenko gelassen.

Angereichert wurden zunächst zwei Sorten von Sanden, *A* und *B* mit 0.32% und mit 2.07% Fe_2O_3-Gehalt.

In der nachfolgender Tabelle 1 werden die Ergebnisse des Eisenfreimachens dieser zwei Sande für verschiedene Temperaturen und Versuchsdauern angeführt.

Tabelle 1

Temperatur der Behandlung mit HCl-Gas in °C	Behandlungsdauer in Min.	Sand *A*		Prozentsatz des entfernten Fe_2O_3	Sand B		Prozentsatz des entfernten Fe_2O_3
		Gew.-Proz. v. Fe_2O_3			Gew.-Proz. v. Fe_2O_3		
		Vor Anreicherung	Nach Anreicherung		Vor Anreicherung	Nach Anreicherung	
500	120	0.32	0.20	37.5	2.07	0.67	67.7
600	120	0.32	0.12	62.5	2.07	0.24	88.4
700	120	0.32	0.11	65.7	2.07	0.20	91.3
800	30	0.32	0.08	75.0	2.07	0.09	95.7
900	30	0.32	0.04	87.5	2.07	0.03	98.6

Weiterhin wurden dieser Prozedur Sande mit geringerem Eisengehalt unterworfen — Lubertzy-Sand (*C*) mit 0.044 Proz. und Magnitogorsk-Sand (*D*) mit 0.104 Proz. Fe_2O_3-Gehalt. Um die günstigsten Bedingungen für die Einwirkung des HCl-Gases auf das im Quarzkorn enthaltene Eisen zu schaffen, wurden die Sande nach Bedarf mechanisch zerkleinert (bei der staubartigen Beschaffenheit der Kieselerde von Magnitogorsk war dieses nicht erforderlich) und bei 575—600° geglüht, wobei wir von der Voraussetzung ausgingen, das die in den Quarzkörnern entstehenden Spalten und Risse bei Übergang des α- in β-Quarz das Eindringen des HCl-Gases begünstigen müssen.

Aus den vorhergehenden Versuchen ermittelten wir die optimale Dauer und Temperatur der Gasbehandlung mit 30 min. bezw. 900°.

Weiter unten geben wir in Tabelle 2 die Resultate der Versuche mit Lubertzy-Sand und mit der staubartigen Kieselerde von Magnitogorsk bei 900° und 30 min. Behandlungsdauer.

Tabelle 2

Nummer	Sandart und Behandlung	Fe_2O_3-Gehalt vor u. nach Anreicherung in Gew.-Proz.	Prozentsatz des entfernten Fe_2O_3
1	Lubertzy vor Anreicherung	0.044	—
2	id. angereichert ohne Vorerhitzung .	0.015	65.9
3	id. angereichert mit Vorerhitzung . .	0.013	70.5
4	id. angereichert u. zerkleinert ohne Vorerhitzung	0.006	86.4
5	id. ebenso mit Vorerhitzung	0.004	90.9
6	Magnitogorsker Sandstaub vor Anreicherung	0.104	—
7	id. angereichert ohne Vorerhitzung .	0.013	87.5
8	id. angereichert mit Vorerhitzung . .	0.007	93.3

Die Kontrollanalysen der Sande vor und nach der Anreicherung wurden im Institut für angewandte Mineralogie von Prof. Viskond ausgeführt.

Schlussfolgerungen

1. Eine gründliche Reinigung der Glasmasse von Eisenbeimengungen kann durch entsprechende Behandlung des wesentlichen Rohstoffes der Beschickung — des Quarzsandes stattfinden.

2. Die für den Sand gebräuchlichen physikalischen Anreicherungsverfahren ermöglichen nur eine teilweise Reinigung der Quarzsande, und auch dieses nicht in allen Fällen.

3. Die „nassen" Reinigungsverfahren sind nicht von gründlicher Wirkung.

4. Teilweise Ausscheidung von Eisenoxyden aus der Beschickung kann durch Zugabe von Chloriden in Gegenwart von Oxydatoren geschehen.

5. Eine erhebliche Ausscheidung von Eisenoxyden ist durch Behandlung des Quarzsandes mit Chlorwasserstoffgas bei $t = 900°$ zu erreichen.

6. Nahezu totale Entfernung der Eisenoxyde aus einigen Quarzsanden lässt sich entweder auf dem Wege vorhehergender Erwärmung bis zu 575—600° oder Zerkleinerung (evtl. beider Massnahmen zugleich) und nachfolgender Behandlung mit Chlorwasserstoffgas bei 900° herbeiführen.

7. Allgemeingültige Verfahren zur Beseitigung von Eisenbeimengungen in Glasmasse und Silikatrohstoffen lassen sich nicht empfehlen. Je nach der eigentümlichen Beschaffenheit der in Betracht kommenden Substanzen ist das eine oder das andere von den oben geschilderten Verfahren oder eine Verbindung davon in Anwendung zu bringen.

Staatliches experimentelles Glasinstitut.
Moskau.

Eingegangenen
d. 19. V. 1934

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] D. R. P. 874731. [2] Putnoky. Chem. Runds. f. Mitteleuropa, 1931, 59. [3] Boswell, Peddle. Journ. Soc. Gl. Technol., 1917, pp. 21, 27. [4] Springer. Glastechn. Berichte, 1923, S. 31. [5] English. Англ. патент (Englisches Patent) № 325886, 1929.

БИОХИМИЯ

Е. И. СОТНИКОВ

ОБРАЗОВАНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ ГРИБКОМ *ASPERGILLUS NIGER.*

I. ОБРАЗОВАНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА БЕССМЕННЫХ РАСТВОРАХ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 15 VI 1934*)

Выяснение условий максимального образования лимонной кислоты культурой *Aspergillus niger* производится обычно двумя методами: сменных растворов и бессменных.

Процесс образования лимонной кислоты по первому методу расчленяется на две стадии: рост мицелия и кислотное брожение. Деление процесса на стадии покоится на представлении, что только при задержке роста мицелия, вследствие прекращения усвоения азота начинается интенсивное накопление лимонной кислоты ([1]).

По методу бессменных растворов деление процесса на стадии не производится на основании предположений, что образование лимонной кислоты является результатом своеобразного сочетания роста и брожения в определенных условиях обмена веществ активных рас *Aspergillus niger*

На бессменных растворах обычно производится отбор активного. кислотообразователя и выясняется влияние компонента или их сочетания в питательной среде на лимоннокислое брожение.

В опытах мы пользовались нашей расой 33 и питательной смесью Костычева.

Были взяты в количестве 50 мг азота на 100 см³ питательной смеси следующие источники азота: а) Восстановленный азот с различными анионами: $(NH_4)_2SO_4$; $(NH_4)_2HPO_4$; NH_4Cl; NH_4CNS и NH_4J — 25 мг N^2 на 100 см². б) Окисленный азот с различными катионами: $NaNO_3$; KNO_3; $LiNO_3 \cdot 3H_2O$; $Ca(NO_3) \cdot 4H_2O$ и $Mg(NO_3) \cdot 6H_2O$ и соединение окисленного и восстановленного азота: NH_4NO_3.

Продолжительность опыта — 6 дней, температура 30°.

Резкая разница бросается в глаза при сравнении мицелия, выросшего на восстановленном азоте, с выросшим на окисленном. Первые (на $(NH_4)_2SO_4$; NH_4Cl и NH_4NO_3 — 1-я колба) имеют внешне сходные мелкоморщинистые и мелкоскладчатые без спорообразования с мощно развитой поверхностью не погруженные в раствор мицелии; вторые, также внешне сходные между собой (на $NaNO_3$; KNO_3; $Mg(NO_3)_2$; $Ca(NO_3)_2$ и NH_4NO_3 — 2-я колба), имеют без морщин, с крупными холмообразными складками, без спорообразования, с малоразвитой поверхностью, но более утолщенные, погруженные в отдельных местах в раствор, мицелии. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1 — Table 1

Источники азота Nitrogen sources	Сухой вес в г Dry weight in g	Свободная кислотность в 100 см³ Free acidity in 100 cm³	Щавелевая кислота в мг Oxalic acid in mg	Лимонная кислота в г Citric acid in g	Остаток сахара в г Sugar remains in g	Потреблено сахара в г Sugar consumed in g	% лимонной кислоты на потребленный сахар Percentage of citric acid in relation to sugar consumed
NH_4J	0.0	—	—				
NH_4CNS	0.20	20.5	0.0				
NH_4CL	1.48	195.0	0.0				
$(NH_4)_2SO_4$	1.67	322.0	0.0				
$(NH_4)_2HPO_4$	2.73	520.0	116.8	3.162	7.160	14.160	22.3
NH_4NO_3 1-я колба 1st flask	1.90	312.0	29.8	1.955	9.712	11.608	16.8
NH_4NO_3 2-я колба 2nd flask	3.04	539.0	104.4	3.301	7.506	13.814	23.9
$Mg(NO_3)_2$	2.41	730.0	159.0	4.382	6.520	14.800	29.6
KNO_3	2.20	508.0	84.5	3.132	8.320	14.00	22.4
$NaNO_3$	2.51	367.0	114.5	—	—	—	—
$LiNO_3$	0.94	156.0	109.5	—	—	—	—
$Ca(NO_3)_2$	2.05	171.5	59.6	—	—	—	—

Выводы: 1) При высокой концентрации сахара в бессменных растворах окисленный и восстановленный азот сравнительно одинаково влияет на кислотообразование:

NH_4Cl . . . 195.0	$(NH_4)_2SO_4$ . . 322.0	$(NH_4)_2HPO_4$ . . 520.0
$Ca(NO_3)$ . . . 171.0	$NaNO_3$ . . . 367.0	KNO_3 . . . . . 508.0

2) Решающее влияние источника азота на кислотообразование принадлежит тем ионам, с которыми связаны азотные группы. Наивысшее образование лимонной кислоты имеет место не на NH_4NO_3, как утверждают Костычев, Буткевич, Бернгауер и др., и не на $NaNO_3$ [утверждение Нандор Порджес (³)], а на $Mg(NO_3)_2$. Выявленная нами исключительная роль катиона магния, связанного с анионом азотной кислоты, в образовании лимонной кислоты другими исследователями еще не затрагивалась. Является бесспорным, что углеродная цепь молекулы глюкозы претерпе-

вает коренную перегруппировку в ходе превращения в лимонную кислоту. „Лимонная кислота — замечает Костычев [4] — не может произойти из сахара путем прямого окисления; образование этой кислоты из углеводов немыслимо без участия синтетических процессов". Вообще — пишет Костычев — „выдающаяся роль в физиологических синтезах в бесхлорофильных организмах комплексных соединений магния никогда никем не изучалась". Возможно, что синтетическая роль магния, проявляемая в работе хлорофилла растений и в реакциях Гриньяра, имеет место и в окислительно-востановительном процессе образования лимонной кислоты.

3) Значительные колебания кислотообразования парных колб расы 33 объясняются неравномерным развитием мицелия на NH_4NO_3. Когда споры равномерно распределены по всей поверхности раствора, они дают мицелий по внешнему виду и по кислотобразованию сходный с выросшим на аммиачном азоте: в противном случае образуется мицелий, подобный выросшему на нитратном. Очевидно, здесь имеет место отмеченный еще Буткевичем и Риттером [2] факт, что, на NH_4NO_3 *Aspergillus niger* усваивает в первые два дня преимущественно аммиачный азот, почти не затрагивая нитратного.

При испытании влияния различных концентраций $Mg(NO_3)_2$ на кислотообразование выявились закономерности, представляющие значительный интерес. Результаты испытания представлены в табл. 2.

Таблица 2 — Table 2

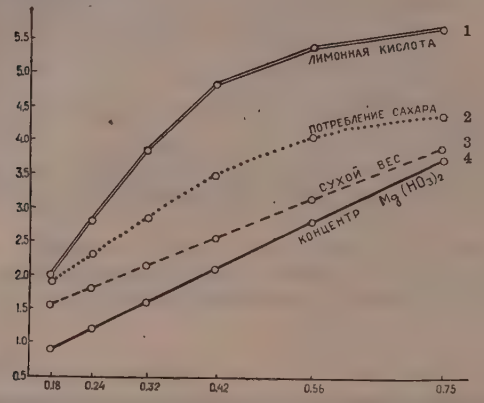
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ г в 100 см³ g in 100 cm³	Сухой вес в г Dry weight in g	Свободная кислотность в 100 см³ Free acidaty in 100 cm³	Щавелевая кислота в мг Oxalic acid in mg	Лимонная кислота в г Citric acid in g	Остаток сахара в г Sugar remains in g	Потреблено сахара в г Sugar consumed in g	% лимонной кислоты на потребленный сахар Percentage of citric acid in relation to sugar consumed
0.18	1.56	347.5	166.5	1.987	11.64	9.680	20.52
0.24	1.79	485.5	216.2	2.800	10.08	11.240	24.51
0.32	2.15	657.5	263.4	3.834	7.73	13.590	28.21
0.42	2.53	819.0	293.4	4.824	5.334	15.990	30.17
0.56	3.15	921.5	336.7	5.419	3.146	18.170	29.82
0.75	3.90	969.5	332.9	5.706	1.700	19.620	29.08

Графическое изображение данных табл. 2 представлено на диаграмме (см. стр. 276).

Выводы: 1) Увеличение сухого веса гриба, как результат усиленного роста и связанного с ним построения белков, прямо пропорционально увеличению дозировок $Mg(NO_3)_2$. 2) Вместе с увеличением дозировок $Mg(NO_3)_2$, а значит и с усвоением азота, идет значительное повышение кривой образования лимонной кислоты. Полученные данные и выводы из них стоят в резком противоречии с выводами Костычева, Буткевича и др., что увеличение дозировок азота приводит к значительному снижению образования лимонной кислоты, вследствие энергичного роста гриба и связанного с ним построения белков. „Накопление лимонной кислоты —

отмечает Костычев (1) — начинается только тогда, когда прервано усвоение азота в период интенсивного роста и построения белков гриба".

3) Прибавки магния в бродильный раствор в наших опытах $MgCO_3$, в опытах Костычева и Чеснокова (5) $MgCl_2$ и в опытах Бернгауера (6) $MgSO_4$ не оказали заметного влияния на выход лимонной кислоты. Таким образом, значительное действие магния на образование лимонной кислоты активными расами происходит только в случае соединения его с анионом азотной кислоты.



1. Citric acid.

2. Sugar consumed.

3. Dry weight.

4. Concentr. $Mg(HO_3)_2$.

Настоящее исследование входит в план работ и исполнено в Лаборатории биохимии и физиологии растений Академии Наук СССР (ЛАБИФР) под руководством академика А. А. Рихтера.

Лаборатория биохимии
и физиологии растений
Академии Наук. Ленинград.

Поступило
15 VI 1934.

BIOCHEMISTRY

PRODUCTION OF CITRIC ACID BY *ASPERGILLUS NIGER*

I. PRODUCTION OF CITRIC ACID IN UNCHANGED SOLUTIONS

By E. SOTNIKOV

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 15. VI. 1934*)

Two methods are asually employed to determine the conditions for the maximum production of citric acid by a culture of *Aspergillus niger*, namely in changed and unchanged solutions.

The productions of citric acid by the first method is divided into two stages: mycelium growth and acid fermentation. The division of the process into these stages is based on the assumption that the intense accumulation of citric acid commences only with the retardation of mycelium growth, as a result of the cessation of nitrogen assimilation (1).

No division into stages is made in the unchanged solution method, on the assumption that citric acid formation is the result of a specific

combination of growth and fermentation under definite metabolic conditions of active *Aspergillus niger* strains.

Unchanged solutions are used as a rule both for selecting active acid producers and for determining the influence on citric acid fermentation of a component or of their combination in the nutrient medium.

In our further experiments we used our strain 32 and Kostyčev's nutrient medium.

50 milligrams of nitrogen of different sources were used per 100 cm^3 of liquid nutrient medium, namely: a) reduced nitrogen with various anions $(NH_4)_2SO_4$; $(NH_4)_2HPO_4$; NH_4Cl; NH_4CNS and NH_4S — 25 mg N^2 per 100 cm^3 b) oxidized nitrogen with various cations: $NaNO_3$; KNO_3; $LiNO_3$; $3HO_2$; $Ca(NO_3)_24H_2O$ and $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and a compound of oxidized and reduced nitrogen: NH_4NO_3.

The duration of the experiment was 6 days, the temperature was maintained at 30°.

A marked difference is observed on comparing mycelia grown on reduced nitrogen with that grown on oxidized nitrogen. The former (in $(NH_4)_2SO_4$; NH_4Cl and NH_4NO_3 — 1st flask) have externally similar finely wrinkled and finely plicate mycelia, unsubmerged in the solution, without sporulation, and with a powerfully developed surface; the latter (in $NaNO_3$; KNO_3; $Mg(NO_3)$; $Ca(NO_3)_2$ and NH_4NO_3 — 2nd flask) are likewise externally similar and have thicker, partly submerged in the solution mycelia without wrinkles, with large domelike folds, without sporulation and with poorly developed surface. The results of the analysis are given in Table 1 (see p. 274).

Conclusions: In unchanged solutions of high sugar concentration oxidized and reduced nitrogen influence the formation of acid in the same way:

NH_4Cl	195.0	$(NH_4)_2SO_4$	322.0	$(NH_4)_2HPO_4$	520.0
$Ca(NO_3)$	171.0	$NaNO_3$	367.0	KNO_3	508.0

The decisive influence of the source of nitrogen on the acid production belongs to those ions with which the nitrogen groups are connected. The highest yield of citric acid does not occur either in NH_4NO_3, as claimed by Kostyčev, Butkevič, Bernhauer, and others, or in $NaNO_3$, as claimed by Nandor Porges, but in $Mg(NO_3)_2$. The exceptional role of the magnesium cation connected with the anion of nitric acid which has been discovered by us has not yet been studied by other investigators. It is universally accepted that the carbon chain of the glucose molecule undergoes a radical rearrangement during its transformation into citric acid.

'As for citric acid — says Kostyčev [4] — with its branched carbon chain, this acid cannot be formed from sugar by simple oxidation. There must be here a synthesis from the cleavage products of sugar'.

'It is quite possible — Kostyčev writes — that the complex compounds of magnesium also play a prominent role in physiological syntheses for organisms without chlorophyll. Unfortunately this important question, like many other problems of biochemical reactions which depend on mineral substances, has not even been studied'.

It is possible that the synthetic role of magnesium which manifests itself in the activity of chlorophyll in plants and in the Grignard reactions also plays its part in the oxidizing-reducing process of citric acid production.

When testing the influence of various concentrations of $Mg(NO_3)_2$ on acid production a law was discovered that is of considerable interest. The results of the tests are given in Table 2 (see p. 275).

The data of Table 2 are represented in graphic form on p. 276.

Conclusions: 1) The increase in dry weight of the fungus as a result of vigorous growth and the resulting building up of proteins is directly proportional to the increase in doses of $Mg(NO_3)_2$. 2) Together with the increase in doses of $Mg(NO_3)_2$ and consequently with the assimilation of nitrogen, there occurs a considerable rise in the curve of citric acid formation. The data obtained and the conclusions based thereon are strongly opposed to the conclusions of Kostyčev, Butkevič, and others to the effect that increased doses of nitrogen cause a considerable decrease in citric acid production as a result of a vigorous growth of the fungus and the resulting building up of protein. 'The accumulation of citric acid — Kostyčev observes ([1]) — commences only when the assimilation of nitrogen ceases during the period of vigorous growth and the building up of the protoplasma of the fungus'.

3) The addition of magnesium to the fermenting solution, namely $MgCO_3$, in our experiments, $MgCl_2$, in those of Kostyčev and Česnokov ([5]), and $MgSO_4$, in those of Bernhauer ([6]), did not produce a noticeable effect on the citric acid yield. Thus, magnesium produces a considerable effect on the production of citric acid by active strains only in case of its combinations with the anion of nitric acid.

This investigation was carried out under the guidance of A. Richter, member of the Academy.

Laboratory of Biochemistry
and Plant Physiology
of the Academy of Sciences.
Leningrad.

Received
15 VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] С. Костычев. Труды Биох. инст. пищ. и вк. пром., т. II, вып. 3, 1932. S. Kostyčev. Memoirs of the Biochemical Institute of Food and Savour Industry, vol. II, issue 3, 1932. [2] Т. Риттер. Материалы к физиологии плесневых грибов, 1916. T. Ritter. Data on the physiology of mildew fungus, 1916. [3] Nandor Porges. American journal of Botany, vol. XIX, 7. [4] С. Костычев. Физиология растений, часть I, 1933. S. Kostyčev. Plant physiology, part. I, 1933. [5] S. Kostyčev. u. V. Česnokov. Planta, Bd. 4, H. 1—2. 1927. [6] K. Bernhauer. Bioch. Z., Bd. 172, H. 4—6, 1926.

Е. И. СОТНИКОВ

ОБРАЗОВАНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ ГРИБКОМ *ASPERGILLUS NIGER*

II. ОБРАЗОВАНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА СМЕННЫХ РАСТВОРАХ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 15 VI 1934*)

На всех испытанных нами бессменных растворах, в том числе и на содержащих лучший для лимоннокислого брожения источник азота $Mg(NO_3)_2$, выход лимонной кислоты не превысил 30% на потребленный сахар([1]). Вследствие этого мы приступили к изучению образования лимонной кислоты на сменных растворах. По методу сменных растворов сперва получают активный мицелий гриба на благоприятном для роста питательном растворе, а затем последний сменяют бродильным, являющимся оптимальным для кислотного брожения. Метод сменных растворов, разработанный Костычевым ([2]), Бернгауером ([3]) и др., содержит ряд недостатков, обесценивающих использование его в индустриальном масштабе. Недостатки его следующие:

1) выращивание активного мицелия производится на питательном растворе, содержащем 20% сахара, расходуя который производство ничего взамен не получает ([4]).

2) Мицелий выращивается на NH_4NO_3 как источнике азота. Такой мицелий весьма чуствителен к срокам смены растворов. Нужно уловить для смены растворов какой-то короткий период, когда мицелий „созрел" для максимального образования лимонной кислоты, после чего он быстро „стареет", давая низкий выход лимонной кислоты ([5]).

С целью устранения перечисленных недостатков мы внесли существенные изменения в метод сменных растворов.

1. Изменение питательного раствора

По старому методу питательный раствор, на котором выращивается гриб, содержит: сахара 20%; NH_4NO_3 — 0.3%; KH_2PO_4 — 0.1%; $MgSO_4$ — 0.1%; $ZnSO_4$ — 0.02%; $FeSO_4$ — 0.02%. По новому методу активный мицелий выращивают на неохмеленном ячменном сусле, получаемом обычным способом на пивоваренном заводе и разбавленном водой в пропорции: воды 75%, сусла 25%, затем прибавляется $ZnSO_4$ — 0.005% и $FeCl_3$ — 0.002%. Увеличение дозировки сусла выше 40% и уменьшение ее ниже 10% приводят к уменьшению активности мицелия. В первом случае наблюдается отрицательное действие каких-то раздражителей роста мицелия, во втором образуется мало мицелиальной массы. При нагревании сусла до 110° выпадает осадок белков, который должен быть удален. Свернувшиеся белки сусла сильно тормозят вегетативный рост гриба.

2. Изменение бродильного раствора

В качестве бродильного раствора по старому методу пользуются 20—25% раствором сахара, не содержащим ни азота, ни зольных элементов. По новому методу бродильный раствор содержит сахара 20% и азотнокислые соли магния или сочетание солей магния с калием. Азотнокислых солей прибавляется в количестве 35—50 миллимоль азота.

Результаты сравнения старого и нового метода представлены в табл. 1 (стр. 280).

Таблице 1—Table 1

	Питательный раствор Nutrient medium	Сухой вес в г Dry weight in g	Свободная кислотность в 100 см³ Free acidity per 100 cm³	Щавелевая кислота в мг Oxalic acid in mg	Лимонная кислота в г Citric acid in g	Остаток сахара в г Sugar residue in g	Потреблено сахара в г Sugar consumed in g	% лимонной кислоты на потребленный сахар % of citric acid in relation to sugar consumed
Старый метод Old method	NH_4NO_3 0.37% . . .	3.38	482.0	110.0	3.759	10.18	8.90	33.87
	Сусло 25% Wort 25%	1.58	230.0	507.0	0.880	14.50	4.58	10.21
Новый метод New method	NH_4NO_3 0.37% . . .	3.84	1608.0	243.0	12.595	0.95	17.71	17.12
	Сусло 25% Wort 25%	2.33	1543.0	195.0	11.495	4.40	14.26	80.60

Таблица 2—Table 2

№ расы No of strain	Источник азота в бродильном растворе 50 миллимоль № Sources of nitrogen in the fermentation solution 50 millimoles of N	Сухой вес в г Dry weight in g	Свободная кислотность в 100 см³ Free acidity per 100 cm³	Щавелевая кислота в мг Oxalic acid in mg	Лимонная кислота в г Citric acid in g	Остаток сахара в г Sugar residue in g	Потреблено сахара в г Sugar consumed in g	% лимонной кислоты на потребленный сахар % of citric acid in relation to sugar consumed
33	$Mg(NO_3)_2 + KNO_3$	1.90	1367.0	312.0	8.008	6.44	13.80	58.03
	$MgNO_3$	1.91	1442.0	374.0	9.020	5.26	14.98	60.21
	KNO_3	1.93	1088.0	429.0	5.764	7.04	13.20	43.66
	NH_4NO_3	1.89	1187.0	366.6	6.292	6.90	13.34	47.20
	$(NH_4)_2NPO_4$	2.07	570.0	569.4	1.496	8.62	11.62	12.88
	NH_4Cl	2.13	725.0	366.6	3.344	8.88	11.36	29.43
	$(NH_4)_2(COO)_2$	2.07	739.0	344.4	3.498	8.20	12.04	29.05
52	$Mg(NO_3)_2 + KNO_3$	2.03	41.0	—	—	15.44	4.08	—
	$(NH_4)_2(COO)_2$	1.87	64.0	—	—	15.70	4.54	—

Таким образом, прибавка $Mg(NO_3)_2$ (25 миллимоль N^2) + KNO_3 (25 миллимоль N^2) в бродильный раствор повышает образование лимонной кислоты в 3—12 раз. Исключительная роль $Mg(NO_3)_2$ в лимоннокислом брожении, выявленная нами на бессменных растворах, особенно рельефно проявляется на сменном.

Влияние прибавки различных веществ, в том числе и азотосодержащих, подробно изучалось Бернгауером (3), Костычевым и Чесноковым (6). Бернгауер, изучая влияние прибавки: KNO_3 NH_4NO_3; $(NH_4)_2SO_4$ пептон; $CaCO_3$; KH_2PO_4; $MgSO_4$, получил противоречивые данные. Он считает, что „еще неизвестно, в каких соотношениях находится азот и кислотообразование". Костычев и Чесноков вносили в бродильный раствор, содержащий 20% сахара: $MgCl_2$; KCl; Na_2SO_4; NaH_3PO_4; $CaCO_3$; $ZnSO_4$; NH_4NO_3 виннокислый аммоний, щавелевокислый аммоний, пептон и гликоколл. Они пришли к выводу, что „если заменить питательный раствор бродильным, содержащим сахар и азот, то имеет место слабое образование лимонной кислоты или оно совсем отсутствует".

Для выяснения влияния прибавки азота в бродильный раствор на образование лимонной кислоты необходимы два условия: 1) наличие мощного образователя лимонной кислоты и 2) разграничение влияния окисленного и восстановленного азота. При соблюдении этих условий мы получили результаты, представленные в табл. 2 (стр. 280).

Выводы

1) Слабый образователь лимонной кислоты — раса 52 — при всех случаях дает ее небольшие количества, как при внесении в бродильный раствор окисленного азота, так и восстановленного. Подобные результаты были получены Бернгауером.

2) Мощный образователь лимонной кислоты — раса 33 — реагирует резким повышением (в 2—3 раза) образования лимонной кислоты при наличии в бродильном растворе окисленного азота. Особенно интенсивное ее образование происходит в присутствии $Mg(NO_3)_2$, наоборот, прибавка в бродильный раствор восстановленного азота приводит к значительному снижению образования лимонной кислоты. Последние результаты соответствуют данным, полученным Костычевым и Чесноковым, прибавлявших в бродильный раствор восстановленный азот.

3) Прибавка $Mg(NO_3)_2$ (0.3—0.4%) в бродильный раствор, содержащий 20% сахара, создает элективные условия, благоприятные только для образования лимонной кислоты, и поэтому она является надежным индикатором для отбора активного образователя лимонной кислоты.

Настоящее исследование входит в план работ и исполнено в Лаборатории биохимии и физиологии растений Академии Наук (ЛАБИФР) под руководством акад. А. А. Рихтера.

Лаборатория биохимии и физиологии растений Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
15 VI 1934.

PRODUCTION OF CITRIC ACID BY THE *ASPERGILLUS NIGER*

II. PRODUCTION OF CITRIC ACID IN CHANGED SOLUTIONS

By E. SOTNIKOV

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 15. VI. 1934*)

The citric acid yield in all the unchanged solutions tested by us, including those with the best source of nitrogen $Mg(NO_3)_2$ for citric acid fermentation, never exceeded 30 per cent of the sugar utilized (1). So we started to study citric acid production in changed solutions. In the method of changed solutions the active fungus mycelium is first cultivated on a favourable liquid nutrient medium that is later on replaced by a fremen-tation solution which is the optimum for acid fermentation. The method of changed solutions, elaborated by Kostytschew (2), Bernhauer (3) and others, contains the following defects which detract much from its industrial value, namely:

1) The active mycelium is grown in a liquid nutrient medium containing 20% of sugar for the expenditure of which the industry recieves nothing in return (4).

2) The mycelium is grown on NH_4NO_3 as the source of nitrogen. Such a mycelium is most sensitive to the period of change of the solutions. A certain period has to be found when the mycelium has 'matured' for maximum citric acid production, for after that it rapidly 'ages', giving low citric acid yields (5).

In order to do away with these defects we have introduced important modifications into the method of changes solutions.

1. Modification of the liquid nutrient medium

In the old method the fungus was cultivated on a liquid nutrient medium containing: sugar — 20% NH_4NO_3 — 0.3%; KH_2PO_4 — 0.1%; $MgSO_4$ — 0.1%; $ZnSO_4$ — 0.02; $FeSO_4$ — 0.02%. In the new method the active mycelium is cultivated on unhopped barley wort, produced in the usual manner at breweries and diluted with water in the proportion: water 75%, wort 25%. Then $ZnSO_4$ (0.005%) and $FeCl_3$ (0.002%) are added. An increase of the doses of wort above 40% or its decrease below 10% results in a decrease in the activity of the mycelium. In the first case the negative influence of unknown irritants on the growth of mycelium is to be observed, in the latter the amount of mycelium formed is small. On heating the wort to 110° a protein residue is precipitated, which must be removed. The coagulated proteins of the wort retard considerably the vegetative growth of the fungus.

2. Modification of the fermentation solution

In the old method the fermention solution consisted of a 20—25% solution of sugar with no addition of either nitrogen or mineral elements In the new method the fermentation solution contains 20% of sugar and magnesium nitrates or combinations of magnesium salts with potassium. The quantity of nitrates added corresponds to 35—50 millimoles of nitrogen.

The results of a comparison betweeh the old method and the new one are shown in table 1 (see p. 280).

Thus the addition of $Mg(NO_3)_2$ (25 millimoles of N^2) + KNO_3 (25 millimoles of N^2) to the fermentation solution raises the citric acid production from 3 to 12 times. The exceptional role of $Mg(NO_3)_2$ in citric acid fermentation, which has been discovered by us in unchanged media, is still more marked in changed media.

The influence of the addition of different substances, including those containing nitrogen, was studied in detail by Bernhauer ([3]) and by Kostyčew and Tschesnokow ([6]). Studying the influence of adding KNO_3 NH_4NO_3; $(NH_4)_2SO_4$; peptone, $CaCO_3$; KH_2PO_4; $MgSO_4$, Bernhauer obtained contradictory data. He considers that 'the interrelations between nitrogen and acid formation are yet unknown'. Kostytschew and Tschesnokow added $MgCl_2$, KCl; Na_2SO_4; NaS_2O_4; NaH_2PO_4; $CaCO_3$; $ZnSO_4$; NH_4NA_3 ammonium acetate, ammonium oxalate, peptone and glykokoll to the fermentation solution containing 20% of sugar. They came to the conclusion that 'if a fermentation solution containing sugar and nitrogen, is substituted for the nutrient medium, citric acid production is either weak or even completely absent'.

Two conditions are necessary for elucidating the influence of the addition of nitrogen to the fermentation solution on citric acid production.

1) The presence of an active citric acid producer aud 2) The delimitation of the influences of oxidised and reduced nitrogen. Observing these conditions we obtained the results presented in Table 2 (see p. 280).

Conclusions

1) A weak citric acid producer — strain 52 — gives low amounts of acid under all conditions, both on the introduction of oxidised nitrogen into the fermentation solution and on the introduction of reduced nitrogen. Similar results were obtained by Bernhauer.

2) An active citric acid producer — strain 33 — responds to the presence of oxidised nitrogen in the fermentation solution by a marked increase (2—3 times) in citric acid production. The production is particularly vigorous in the presence of $Mg(NO_3)_2$. On the contrary, the addition of reduced nitrogen to the fermentation solution causes a considerable decrease in the citric acid production. These results agree with the data obtained by Kostytschew and Tschesnokow, who added reduced nitrogen to the fermentation solution.

3) The addition of $Mg(NO_3)_2$ (0.3—0.4%) to the fermentation solution containing 20% of sugar sets up elective conditions favourable only for citric acid production and therefore it is a reliable guide in the selection of active citric acid producers.

Laboratory of Biochemistry
and Plant Physiology of
the Academy of Sciences. Leningrad.

Received
15. VI. 1934

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

[1] Е. И. Сотников. ДАН, 1934, т. III, № 4, стр. 276. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, v. III, № 4, p. 276. [2] S. Kostytschew. Berl. bot. Ges., Bd. 20, 327, 1902. [3] K. Bernhauer. Bioch. Z., Bd. 172, H. 46, 1926. [4] С. Костычев. Труды Биох. инст. пищ. и вк. пром., т. II, вып. 3, 1932. S. Kostytschew. Memoirs of the Biochemical. Institute of Food and Savour Industry, vol. II, issue 3, 1932. [5] С. Костычев и В. Берг. Тр. Всесоюзн. инст. сель-хоз. микробиологии, т. V, 1933. S. Kostytschew and V. Berg. Bull. of the All-Union Inst. of Agric. Microbiology, vol. V, 1933. [6] S. Kostytschew and V. Tschesnokow, Planta, Bd. 4, H. 1—2, 1927.

С. Я. КРАЕВОЙ

О ТРИ-, ТЕТРА- И ГЕКСАПЛОИДНЫХ НАБОРАХ ХРОМОСОМ В СОМАТИЧЕСКИХ КЛЕТКАХ *SCORCONERA TAU-SAGHYZ*

(*Представлено академиком ВУАН А. Н. Сапегиным 7 VI 1934*)

При кариологическом анализе S. *Tau-Saghyz*, нами было обнаружено явление полиплоидии в соматических клетках корешков. Верхушки корешков проросших семян дали определенный процент три-, тетра- и гексаплоидных клеток (см. таблицу).

Явление полиплоидии в соматических клетках корешков наблюдали многие авторы: Е. Страсбургер [1] у *Pisum Sativum*, Стомпс [2] и М Литардье [3] у *Spinacia oleracea*, М. Литардье [4] и А. Бреславец [5–6] у *Cannabis Sativa*, З. Кожухов [7] у *Cucurbita Pepo*, *Cucumis sativus*, *Citrullus vulgaris*.

Вызывали полиплоидию в соматических клетках также и искусственным путем (химические и др. агенты), В. Němec [8–9] у *Pisum Sativum*, *Lilium candidum*, *Vicia faba*, Винклер [10] у *Solanum lycopersicum*, *S. nigruum*, Кожухов [11] у *Zea Mays* и *Cucumis Sativus*.

Ядерные пластинки *S. Tau-Saghyz* содержащие полиплоидные числа хромосом: *a* — диплоидное число хромосом $2n = 14$, *b* — триплоидное число хромосом $3n = 21$, *c* — тетраплоидное число хромосом $4n = 28$ и *d* — гексаплоидное число хромосом $6n = 42$. × 2850.

Metaphase plates of *S. Tau-Saghyz* with various numbers of chromosomes: *a* — diploid number of chromosomes $2n = 14$, *b* — triploid number of chromosomes $3n = 21$, *c* — tetraploid number of chromosomes $4n = 28$, and *d* — hexaploid number of chromosomes $6n = 42$. × 2850.

Материалом для данного исследования послужили семена *S. Tau-Saghyz* (см. таблицу), массового сбора 1933 г., в его естественном месте произрастания: Казакстан, Джалаган-Ата, урочище Кара-Сай. Когда в корешках из семян растений указанного локуса было обнаружено явление полиплоидии, были взяты в исследование еще добавочно семена из растений других локусов (см. таблицу): a) Казакстан, Бурное, урочище Джусалы и b) Казакстан, Атабаево. Оказалось, как это видно из таблицы, что в материале этих локусов явления полиплоидии не наблюдалось.

Также были исследованы близкие виды к *S. Tau-Saghyz* (см. таблицу), в которых найдены в соматических клетках корешков следущие числа хромсом: a) *S. hispanica* $2n = 14$, b) *S. purpurea* $2n = 14$, c) *S. parviflora* $2n = 14$ и d) *S. nervosa* $2n = 12$. Полиплоидных клеток у этих видов не наблюдалось.

Корешки были зафиксированы фиксатором Левитского (1 часть 1% хромовой кислоты + 1 часть 10% формалина от продажного) и дальше проводились через спирты, ксилол и заливались в парафин. Препараты окрашивались гематоксилином по Гейденгайну. Для выяснения возможного влияния высоких температур на полиплоидность клеток [11] одна

серия семянок проращивалась при повышенных температурах, но результаты были отрицательны.

Нормальное диплоидное число хромосом у *S. Tau-Saghyz* равно 14 (фиг. *a*). Исследуя меристему корешков, мы нашли клетки с триплоидным числом хромосом (фиг. *b*) $3n=21$, с тетраплоидным числом хромосом (фиг. *c*) $4n=28$ и с гексаплоидным числом хромосом (фиг. *d*) $6n=42$.

Числа хромосом у некоторых видов рода *Scorzonera*

Название видов	Происхождение	Полиплоидные числа хромосом				% метафаз с полиплоидным числом хромосом	Число просмотренных пластинок
		2 *n*	3 *n*	4 *n*	6 *n*		
S. Tau-Saghyz Lipsch. et Bosse	Казакстан, Джелаган-Ата, урочище Кара-Сай.	14	21	28	42	2—10	400
S. Tau-Saghyz Lipsch. et Bosse	Казакстан Бурное, урочище Джусалы	14	—	—	—	—	300
S. Tau-Saghys Lipsch. et Bosse	Казакстан, Атабаево	14	—	—	—	—	350
S. Tau-Saghys Lipsch. et Bosse	Казакстан, Кара-Тау, Джелаган-Ата, урочище Узак-Уя Сбор с клона	14	—	—	—	—	200
S. nervosa Trevir	Казакстан, Бурное. Массовый сбор 1932 г.	14	—	—	—	—	100
S. hispanica L.	Ботанический сад Воронежского сел.-хоз. института	14	—	—	—	—	300
S. purpurea L.	Ботанический сад Воронежского сел.-хоз. института	14	—	—	—	—	200
S. parviflora Jacq. . . .	Ботанический сад Воронежского сел.-хоз. института	14	—	—	—	—	150

При этом нужно отметить, что клетки с числами хромосом триплоидным и тетраплоидным встречаются не только в периблеме корешков, но и в плероме; клетки с гексаплоидным числом хромосом в плероме не были обнаружены.

Некоторые авторы явление полиплоидии объясняют слиянием ядер клеток с нормальными числами хромосом [Винклер ([10]), Бреславец ([5–6])].

Другие авторы объясняют образование полиплоидных чисел хромосом путем их двойного расщепления [Страсбургер ([12]), Литардье ([3])].

В случае, нами обнаруженном, тетраплоидное число хромосом $4n = 28$ можно было бы объяснить путем слияния двух ядер с нормальными (диплоидными) числами хромосом, в результате чего получаются клетки с 28 хромосомами, но в тау-сагыз мы не наблюдали ни одного случая слияния ядер двух клеток и считаем, что сюда более подходит объяснение Страсбургера ([12]).

Но встречающиеся клетки с триплоидным числом хромосом путем слияния двух ядер с нормальными числами хромосом объяснить нельзя, потому что здесь имеем полуторный соматический набор хромосом.

Имеющиеся в нашем распоряжении данные пока что недостаточны для того, чтобы объяснить образование соматических клеток с триплоидным числом хромосом.

Клетки с гексаплоидным числом хромосом ($6n = 42$), очевидно, образовались путем расщепления триплоидного набора хромосом с последующим нерасхождением в дочерние клетки.

На полиплоидию в настоящее время генетиками и селекционерами обращено большое внимание, поскольку она представляет не только теоретический, но и практический интерес; например, полиплоидная капуста дает более мощное развитие зеленой массы, чем обыкновенная ([13]).

Описанное явление полиплоидии для *S. Tau-Saghyz*, в нашем представлении, может иметь большое значение, поскольку полиплоидные клетки встречаются не только в периблеме, но и в плероме корешков, из перицикла которого образуются (выходят) боковые корни.

В естественных условиях произрастания (заросли) *S. Tau-Saghyz* размножается преимущественно боковыми корнями-отпрысками ([14]), и здесь возможны случаи образования клонов с триплоидным и тетраплоидным числом хромосом, которые могут представить огромный не только теоретический, но и практический интерес.

За ценные советы и консультацию при проведении работы приношу благодарность проф. Г. А. Левитскому и д-ру Д. Костову.

Институт генетики
Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
7 VI 1934.

GENETICS

ON THE TRI-, TETRA- AND HEXAPLOID CHROMOSOME COMPLEMENTS IN SOMATIC CELLS OF *SCORZONERA TAU-SAGHYZ*

By S. KRAJEVOJ

(*Communicated by A. Sapehin, Member of the Academy, 7. VI. 1934*)

SUMMARY

In carrying out some karyological investigation of *S. Tau-Saghyz* we have discovered the phenomenon of polyploidy in root-tips of somatic cells. Seeds of the above-mentioned plant, from different ecological and geographical localities of Kasakstan and other districts (see the table), served as the original material for this investigation.

The normal diploid number of chromosomes in *S. Tau-Saghyz* is equal to 14 (fig. *a*).

In investigating meristems of root-tips, we have found cells with: a) triploid number of chromosomes (fig. *b*) $3n = 21$, b) tetraploid number of chromosomes (fig. *c*) $4n = 28$, and c) hexaploid number of chromosomes $6n = 42$.

Number of chromosomes in some species of the genus *Scorzonera*

Name of the species	Origin of species	Polyploid number of chromosomes				% metaphases with polyploid number of chromosomes	Number examined in metaphase plates
		2_n	3_n	4_n	6_n		
S. Tau-Saghyz Lipsch. et Bosse	Kasakstan, Djalagan-Atha, locality Kara-Say.	14	21	28	42	2—10	400
S. Tau-Saghyz Lipsch. et Bosse	Kasakstan, Burnoye, locality Djusali.	14	—	—	—	—	300
S. Tau-Saghyz Lipsch. et Bosse	Kasakstan, Atabaievo	14	—	—	—	—	350
S. Tau-Saghyz Lipsch. et Bosse	Kasakstan, Djalagan-Atha, locality Usak-Uya.	14	—	—	—	—	200
S. nervosa Trevir . . .	Kasakstan, Burnoye	14	—	—	—	—	100
S. hispanica L.	Voronezh, Botanical gardens of Agricultural Inst.	14	—	—	—	—	300
S. purpurea L.	Voronezh, Botanical gardens of Agricultural Inst.	14	—	—	—	—	200
S. parviflora Jacq. . . .	Voronezh, Botanical gardens of Agricultural Inst.	14	—	—	—	—	150

Cells with a triploid and tetraploid number of chromosomes occur not only in periblem, but also in plerome. We have not observed cells with a hexaploid number of chromosomes in the central cylinder. The described phenomenon of polyploidy of *S. Tau-Saghyz* is, in our opinion, of great significance, as cells with a polyploid number of chromosomes occur not only in the periblem, but also in the plerome, from which, as is well known, lateral roots are formed. In natural growth conditions *S. Tau-Saghyz* is

reproduced for the most part by shoots from the lateral roots (A. Ničiporovič, 1932), and there may occur cases of clon formation with a triploid and tetraploid number of chromosomes, which are not only of theoretical, but also of practical interest. The author's thanks are due to Prof. G. Levitsky and Dr. D. Kostoff for their suggestions and valuable advice.

Genetics Institute
of the Academy of Sciences.
Leningrad.

Received
7. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] E. Strasburger. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 44, H. 3, 1907. [2] J. Stomps. Biol. Centralbl., Bd. 31, № 9 u. 10, 1911. [3] M. R. Litardière. Rev. gener. d. Bot., t. 35, 1923. [4] M. R. Litardière. La Cellule, t. 35, 1925. [5] L. Breslawetz. Berich. d. deutsch. bot. Gesell., Bd. XLIV, H. 8, 1926. [6] L. Breslawetz. Planta, Bd. XVII, H. 3, 1932. [7] З. Кожухов. Тр. прикл. бот. и селекц., т. 14., № 2, 1925. [8] H. Němec. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXXIX, 1904. [9] H. Němec. Das Problem der Befruchtungsvorgange und andere zytologische Fragen. Berlin, 1910. [10] H. Winkler. Z. f. Bot., Bd. VIII, H. 7/8, 1916. [11] Z. A. Kozhuchow. Angew. Bot., Bd. X, H. 2, 1928. [12] E. Strasburger. Jahrb. f. Wiss. Bot., Bd. 45, 1908. [13] Г. Д. Карпеченко. Соц. растениевод., Сер. А. № 4, 1932. [14] А. А. Ничипорович. Первый сборн. по каучуконосам, вып. 5, 1932.

ГЕНЕТИКА

Ю. Я. КЕРКИС

К ПОЗНАНИЮ МЕХАНИЗМА РАЗВИТИЯ ТРИПЛОИДНОЙ ИНТЕРСЕКСУАЛЬНОСТИ У *DROSOPHILA MELANOGASTER*

(*Представлено академиком ВУАН А. А. Сапегиным 22 V 1934*)

Постановка вопроса

Бесспорные заслуги в деле выяснения механизма осуществления полового состояния принадлежат Гольдшмидту [(1) и позднейшие работы], изучавшему явления интерсексуальности у *Lymantria dispar*.

Согласно Гольдшмидту, всякий интерсекс у *Lymantria* начинает свое развитие как нормальный самец или нормальная самка (в соответствии с осуществившейся при оплодотворении комбинацией половых хромозом). Однако в определенный момент онтогенетического развития наступает поворот в развитии в сторону противоположного пола, причем от времени наступления поворотного момента зависит при этом степень интерсексуальности.

Совершенно те же закономерности в осуществлении полового состояния были обнаружены Добржанским и Бриджесом (2) и Добржанским (3) при изучении триплоидных интерсексов у *Drosophila melanogaster*, природа которых является совершенно отличной от таковой у *Lymantria*.

Существенным отличием в развитии интерсексов у *Drosophila* от таковых у *Lymantria* является то, что у первой каждый интерсекс начинает свое развитие всегда как особь мужского пола и после наступившего поворотного момента перестройке в женском направлении может подвергнуться не весь половой аппарат, как это имеет место у *Lymantria*, а только собственно половые железы.

Наличие поворотного момента в развитии и превращение полового аппарата у интерсексов *Lymantria* доказывается у этого объекта изучением гистологического строения половых желез в различной степени

интерсексуальных особей. У интерсексов же дрозофилы эти выводы были до сих пор основаны только на морфологическом изучении их полового аппарата и сравнении его с различными стадиями онтогенетического развития полового аппарата у нормальных полов ([3]). С целью выяснить насколько глубоко выводы, полученные при изучении интерсексуальности у *Lymantria*, применимы для объяснения явлений пола у *Drosophila* было произведено изучение гистологического строения половых желез у триплоидных интерсексов *Drosophila melanogaster*, обнаруживающих различные степени интерсексуальности.

Обсуждение результатов

Следующие три вопроса подлежат обсуждению в результате проделанной работы: 1) Могут ли быть объяснены все случаи интерсексуальности у дрозофилы, допущением наличия поворотного момента в развитии полового состояния и на какой стадии он наступает у различных интерсексов? 2) Существует ли один общий поворотный момент для всех органов интерсекса или же он может наступать разновременно для различных органов одного и того же интерсекса? 3)Имеется ли корреляция между степенью интерсексуальности и степенью выраженности соматических признаков интерсексов?

Из полученных данных видно, что гистологическое строение половых желез интерсексов всех изученных групп не только не противоречит Гольдшмидтовскому представлению о поворотном моменте в онтогенезе особи, но для большинства интерсексов может быть даже с довольно большой точностью указана стадия, на которой этот поворотный момент наступил. В тех случаях, когда поворотный момент наступает совсем рано (вероятно еще до вылупления личинки из яйца или в течение первых часов личиночной жизни), передифференцировка молодых сперматогониальных клеток может быть столь полной, что половая железа таких интерсексов принимает типичное женское строение.

Из этого следует, что в развитии нормального мужского полового состояния имеется период, в течение которого возможна полная перестройка половой железы и всего полового состояния организма в женском направлении. Этот период лежит на очень ранних стадиях развития и вероятно не выходит за пределы стадии яйца или первых часов личиночной жизни.

В свете полученных фактов представляет интерес соображение Бриджеса ([4]), высказанное им в результате изучения полученных мной ([5]) кривых роста мужской и женской гонады у нормальных полов *Drosophila melanogaster*. Как видно из соответствующих интерполяций кривых роста нормальных мужской и женской гонады, в яйцевой стадии должен быть период развития, в течение которого рост женской гонады протекает по типу характерному для мужской. Нам представляется вероятным, что этот период совпадает с тем периодом в развитии интерсексов, в течение которого возможна передифференцировка зачатка мужской гонады в женскую.

Полученные в настоящем исследовании факты проливают также свет на вопрос существует ли в развитии интерсекса один общий поворотный момент, наступающий одновременно для всех органов организма или же он может наступать разновременно для различных органов, в результате чего в одном и том же организме одни органы могут развиваться в мужском, а другие в женском направлении. В этом отношении

заслуживают внимания интерсексы, обладающие семенниками ювенильной формы и прикрепленными к женским выводным протокам, интерсексы с мозаичным строением гонад и особенно случаи одновременного присутствия мужской и женской половых желез.

Сочетание совершенно нормальной тестикулярной ткани с нормально развитыми женскими выводными протоками можно объяснить только допущением, что поворотный момент в имагинальных дисках выводных протоков и в самой половой железе наступили далеко не одновременно и что в то время как развитие первых уже давно протекало по плану противоположного пола, развитие половой железы попрежнему продолжало итти в мужском направлении. Среди изученного материала нами было найдено около десятка интерсексов, обнаруживающих различные степени асинхронности в наступлении поворотного момента для половых желез и имагинальных дисков выводных протоков.

Однако, наиболее иллюстративным доказательством неправильности представления об одном общем поворотном моменте являются случаи аберрантного строения полового аппарата интерсексов, когда к совершенно нормально развитым мужским выводным протокам прикреплен с одной стороны нормальный же семенник, а с другой в большей или меньшей степени редуцированный яичник.*

Строение таких семенников очень походит на таковое у нормальных самцов. Повидимому развитие выводных протоков и одной из двух половых желез протекает у таких интерсексов в течение всего развития организма в мужском направлении. Вторая же половая железа претерпела поворотный момент, как это следует из ее гистологического строения, на очень ранней стадии своего онтогенетического развития и начиная с этого момента развивалась в женском направлении.

Как это видно из существования интерсексов, имеющих мозаичное строение половых желез, поворотный момент может наступать разновременно не только для различных органов одного и того же организма, но и для различных частей одного и того же органа.

Естественно возникает вопрос в силу каких причин в одинаковых половых клетках, расположенных в разных зачатках обоих половых желез организма, или, тем более, в одном и том же зачатке, по разному осуществляется их половое состояние, обусловленное одной и той же наследственной конституцией. Как это было показано Доброжанским ([3, 6]), половое состояние интерсексуальных особей очень чувствительно как к генетическим, так и факторам внешней среды, благодаря чему оно сравнительно легко может быть сдвинуто в мужскую или женскую сторону. Весьма вероятно, что в случаях мозаичности в строении одной половой железы или одновременного присутствия двух различных половых желез, мы имеем дело с изменением полового состояния части ткани, происшедшем под влиянием каких то особых узко локализированных в организме условий.

Как было отмечено еще Бриджесом ([7]) в его первой работе, посвященной изучению интерсексуальности у дрозофилы, изменение нормального полового баланса связано помимо изменения полового состояния с появлением целого ряда внешних признаков, по которым интерсекс легко может быть отличен от нормальных самцов и самок. Все эти при-

* Доброжанский ([8]) указывает на невозможность сочетания у интерсексов яичника с мужскими выводными протоками, однако, в нашем материале мы обнаружили 3 таких случая.

знаки выражены у различных интерсексов отнюдь не одинаково и в своем проявлении обнаруживают значительную изменчивость. У всех изучавшихся особей, помимо учета всех особенностей строения их полового аппарата, отмечалась также степень выраженности их соматических признаков, причем сопоставление этих данных с несомненностью показало, что корреляции между степенью интерсексуальности и степенью выраженности внешних соматических признаков либо вовсе нет, либо она очень мала.

Отсутствие связи в степени нарушения внешней морфологии интерсексов и степенью нарушения их полового состояния заставляет предполагать, что либо эти две системы признаков определяются двумя более или менее независимыми системами процессов, либо же сходные соматические ткани у различных интерсексов с одинаковой степенью интерсексуальности по разному реагируют на одинаковые изменения полового баланса.

Институт генетики
Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
22 V 1934.

GENETICS

ON THE MECHANISM OF THE DEVELOPMENT OF TRIPLOID INTERSEXUALITY IN *DROSOPHILA MELANOGASTER*

By J. KERKIS

(*Communicated by A. Sapehin, Member of the Ukrainian Academy, 22. V. 1934*)

Statement of the Problem

Indisputable credit in ascertaining the mechanism of the realization of sex belongs to Goldschmidt [(1) and later works], who investigated the phenomenon of intersexuality in *Lymantria dispar*.

According to Goldschmidt each intersex of *Lymantria* begins its development either as a normal male or as a normal female (according to the combination of sex chromosomes present at fertilization). But at a certain moment during ontogenetic development a reversal of the development in the direction of the opposite sex takes place. The degree of intersexuality depends upon the time of the turning point in the development.

Exactly the same laws governing the realization of sex were discovered by Dobzhansky and Bridges (2) and by Dobzhansky (3) in studying triploid intersexes of *Drosophila melanogaster*, which are altogether different in nature from the intersexes of *Lymantria*.

The *Drosophila* intersexes differ essentially from those of *Lymantria* in that in *Drosophila* each intersex begins its development always as a male, and it happens that the gonads alone may suffer a change in the direction of their development, while the other parts of the reproductive system persist in the same direction as that in which it has started, although that original direction depends upon whether it started development before or after the moment of reversal. Thus, in *Drosophila*, so far as all sex organs except the gonads are concerned, the process of reversal only affects the direction of initiation of the development, which thereafter is fixed, whereas in *Drosophila* gonads, and in the sex organs in general in *Lymantria*, the reversal affects not only the initial direction of development, but also its subsequent course.

The occurrence of a turning point in the development and a transformation of the sex apparatus of intersexes of *Lymantria* can be demonstrated by a study of the histological structure of the sex glands at various stages of the development of intersexual individuals. In the case of intersexes of *Drosophila*, however, these conclusions have, up to the present, been based only on a morphological study of their sex apparatus and a comparision of the sex apparatus with different stages in the ontogenetic development of the sex apparatus of the normal sexes ([3]). With the object of determining to what extent the conclusions arrived at from the study of intersexuality in *Lymantria* are applicable to *Drosophila*, a study was made of the histological structure of the sex glands of triploidal intersexes of *Drosophila melanogaster* showing different degrees of intersexuality.

Discussion of Results

The following three questions are subject to discussion as a result of the work performed: 1) Can all cases of intersexuality in *Drosophila* be explained by assuming the presence of a turning point in the sexual development and at what stage does this turning point take place in different intersexes? 2) Is there a single general turning point for all the organs of an intersex or may the turning point come at different times for different organs in the same intersex? 3) Is there any correlation between the degree of intersexuality and the prominence of the somatic characteristics of the intersexes?

The results show the histological structure of the gonads of the intersexes of all types or classes not only to confirm Goldschmidt's conclusion about the existence of a turning point but it was even possible to establish in the majority of the cases with great exactness the stage in which the turning point occurred. In the case of a very early turning point (probably before the hatching of the larva from the egg or during the first few hours of larval life), the redifferentiation of the young spermatogonial cells may be so complete, that the sex gland of such intersexes assumes the typical female structure.

It follows from this that there is a period in the development of the normal male sex state in which complete reorganization in the female direction of the sex glands and the whole sexual condition of the organism is possible. This period occurs in the very early stages of development and probably does not extend beyond the limit of the egg stage or the first hours of the larval stage.

In the light of these facts Bridges' ([4]) considerations based on the study of my curves for the growth of the male and female gonads in normal sexes of *Drosophila melanogaster* ([5]) are of especial interest. As is seen from the corresponding interpolations of the curves for the growth of normal male and female gonads, there should be a period of development in the egg stage, during which the growth of the female gonad progresses according to the type characteristic for the male gonad. It seems to us probable that this period coincides with the period in the development of intersexes during which it is possible for the male gonad to become redifferentiated into a female gonad.

The facts discovered in the present investigation also throw light on the question whether there exists in the development of an intersex a single general turning point occurring simultaneously for all the organs of the organism or whether the turning point may come at different times

for different organs, as a result of which, in the same organism, some organs may develop in the male and others in the female direction. In this connexion, deserving of especial attention are intersexes possessing testicles of juvenile form attached to the female excretory duct, intersexes with a mosaic structure of the gonad, and, particularly, cases of the simultaneous presence of both male and female sex glands.

The combination of perfectly normal testicular tissue with normally developed female excretory ducts can be explained only by the assumption that the turning point in the imaginal discs of the excretory ducts and in the sex gland itself occurred far from simultaneously, and that while the development of the former had already progressed on the plan of the opposite sex, the development of the sex gland continued in the male direction. Among the material investigated by us were found about ten intersexes showing different degrees of asynchronism in the turning point for the sex glands and the imaginal discs of the excretory ducts.

The most illustrative proof of the inaccuracy of the conception of a single general turning point, however, is represented by cases of aberrant structure of the sex apparatus of intersexes in which normal testes are attached on one side to normal by developed male excretory ducts and, on the other side, a more or less reduced ovary.*

The structure of such testes is very similar to that in normal males. Apparently the development of the excretory ducts and of one of the two sex glands in such intersexes continued in the male direction, during the course of the whole development of the organism. The other sex gland, however, underwent a turning point, as is indicated by its histological structure at a very early stage of its ontogenetical development and from then on developed in the female direction.

As is seen from the existence of intersexes having a mosaic structure of the sex glands, the turning point may occur at different times not only for different organs of the same organism, but also for different parts of the same organ.

The question naturally arises: as a result of what forces is the sex state of similar sex cells situated in embryos of different sex glands of an organism or in the same gland and conditioned by the same hereditary constitution, realized differently? As was demonstrated by Dobzhansky, [3,6] the sexuality of intersexual individuals is very sensitive both to genetic factors and to those of the external environment, as a result of which it may be shifted into the male or female directions with comparative ease. It is very probable that in case of the mosaic structure of one sex gland or the simultaneous presence of two different sex glands, we have to do with a change in the sexuality of part of the tissue, occurring as a result of some special, narrowly localized conditions in the organism.

As has already been noted by Bridges [7] in his first work, devoted to the study of intersexuality in *Drosophila*, the change in the normal sexual balance in addition to the change in the sexuality, is connected with the appearance of a whole series of external (non sexual) characters by which the intersex can be easily distinguished from normal males or females. All these characters are expressed differently in different intersexes and display considerable variability in their occurrence. In all the individuals studied, besides observing all the peculiarities of the structure of

* Dobzhansky [3] points to the impossibility of the combination of an ovary with male excretory ducts in intersexes. In our material, however, we discovered 3 such cases.

their sex apparatus, the degree of prominence of their somatic characters was noted. A comparison of these data showed that there is little, if any, correlation between the degree of intersexuality of the characters more closely bound with the sex function and the degree of expression of the external somatic characters that are of a non sexual nature.

The relative independence of the degree of development of the peculiarities in the external morphology of intersexes and their position in the scale of sexuality leads one to assume either that these two systems of characters are determined by two more or less independent systems of processes or that similar somatic tissues in different intersexes, having the same degree of intersexuality, react differently to identical changes in the sex balance.

Genetics Institute
of the Academy of Sciences.
Leningrad.

Received
22. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] R. Goldschmidt. Z. ind. Abst. und Vererbungsl., 7, pp. 1—62, 1912. [2] Th. Dobzhansky and C. B. Bridges. Am. Nat., 62, pp. 425—434, 1928. [3] Th. Dobzhansky. Bull. of the Bureau of Genetics, vol. 8, pp. 91—158, 1930. [4] C. B. Bridges. Sex Research, 1932. [5] J. Kerkis. Genetics, vol. 16, pp. 212—224, 1931. [6] Th. Dobzhansky and J. Schultz. Journal of Genetics, vol. 28, pp. 349—387, 1934. [7] C. B. Bridges. Science, 54, pp. 252—254, 1921.

ГЕОХИМИЯ

П. И. и А. П. ЛЕБЕДЕВЫ

К ГЕОХИМИИ ТИТАНА И ВАНАДИЯ В ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

АЖИНСКИЙ ГАББРОВЫЙ КОМПЛЕКС ОЙРОТИИ*

(*Представлено академиком Ф. Ю. Левинсон-Лессингом 7 V 1934*)

В связи с значительной распространенностью среди магматических образований Кузнецкого Алатау и Северного Алтая гранитных интрузий с сопутствующими им характерными для кислой магмы металлогеническими и геохимическими особенностями, представляют значительный интерес районы развития комплексов основных пород, с продуктами дифференциации которых связаны возможные типы концентрации элементов группы железа: железо, титан, ванадий и др.

Несомненно большой интерес представляет в этом отношении значительный массив Патын, привлекший за последние годы внимание исследователей Сибири и освещенный в петрологическом отношении работами Алтайско-Кузнецкой петрографо-геохимической экспедиции Академии Наук. Патынский район является характерным по развитию комплекса различных типов габбровых пород, сопровождаемых пластовыми образованиями титаномагнетитовых габбро.

* П. И. Лебедев. Материалы по петрографии и геохимии Кузнецкого Алатау и Алтая, вып. 1, 1934.

Другим крайне интересным в петрографическом отношении районом является район Северной Ойротии, где в своеобразном массиве горы Ажи, расположенном по р. Бие в месте впадения в нее реки Ушпы (правый приток), встречен при работах Алтайско-Кузнецкой экспедиции характерный комплекс основных и ультраосновных образований габбро, рудных пироксенитов, для которых характерным является присутствие соединений титана и ванадия. Интересно, что этот же массив вмещает в себе и открытое экспедицией в 1932 г. Бостокское марганцевое месторождение (1).

Ажинский интрузивный комплекс (2), связанный по своему возрасту, повидимому, с магматической деятельностью в каледонское время, в своей западной части включает в себя кроме того целую серию основных и кислых жильных и пластовых образований. Вмещающей породой здесь являются рудные пироксениты, включающие в себя значительных размеров шлирообразные массы ильменитовых габбро.

I. Рудные пироксениты представляют собою слабо измененную, но в то же время рассланцеванную породу, состоящую главным образом из крупных зерен авгита ($Cn_g = 45°$; $2v = +56$), также крупных образований коричневой баркевикитового облика роговой обманки ($Cn_g = 12—14°, 2v = -84°$, плеохроизм: n_p — светло-желтый; n_g — коричневый) и рудных образований.

Крупные рудные зерна — магнетит и пирит — образуют неправильные крупные выделения, являющиеся по времени своего образования последними продуктами кристаллизации. Титаномагнетитовые кристаллы, обычно, самым тесным образом ассоциированы с хлорит-серпентиновым веществом, являющимся также одним из более поздних магматических формирований.

II. Ильменитовое габбро. Следующей наиболее характерной породой комплекса является габбровая порода, содержащая титан в форме ильменита, играющего в качестве породообразующего минерала существенную роль в строении породы.

Макроскопически представляется массивной средне-зернистой породой, содержащей голубовато-зеленый плагиоклаз, черный пироксен и обильные выделения ильменита, в незначительном количестве, повидимому, содержащего в растворе молекулы магнетита.

Титан-авгит является в крупных изометрических зернах с константами $2v = +50°$; $Cn_g = 49°$; $Ng—Np = 0.030—0.032$.

Плагиоклаз, для которого характерной формой являются длинные лейстовидные кристаллы, значительно соссюритизированные.

Рудные образования в форме ильменита являются в виде крупных кристаллов, то с идиоморфными очертаниями, то в форме неправильных цементирующих другие минералы, зерен. Большею частью ильменит превращен в лейкоксеновое вещество со скелетными остатками ильменита (или прорастаниями магнетита).

По времени образования ильменит является позднейшим минералом, ассоциирующимся часто с бледнозеленым хлоритом, обладающим радиально-лучистым строением.

Акцессорными минералами являются: апатит в зернистых образованиях двух типов: или в мелких, включенных большею частью в авгит кристаллах или в крупных ксеноморфных выделениях, выполняющих интерстиции ранее образованных минералов, за исключением титановых минералов, являющихся наиболее поздними. Кроме того присутствуют: кварц (немного), вторичные минералы: эпидот, актинолит, ассоциирующийся с хлоритом.

Количественный подсчет минералов под микроскопом дает содержание титан-авгита в среднем — 42%; ильменита около 7.0%.

Химический анализ рудных пироксенитов (I) и ильменитового габбро (II) дает следующие результаты:

	I	II	Титан-авгит Titanium augite
SiO_2	38.20	41.46	35.04
TiO_2	4.04	4.84	8.97
Al_2O_3	6.62	12.11	9.42
Fe_2O_3	8.24	1.36	3.20
V_2O_5	0.11	0.07	0.06
FeO	14.52	12.06	16.97
MnO	0.36	0.22	0.56
MgO	10.84	7.87	9.53
CaO	12.50	14.50	14.40
BaO	Нет	Нет	—
Na_2O	0.96	1.42	—
K_2O	0.12	0.40	—
$H_2O - 100°$	0.50	0.20	—
$H_2O + 110°$	2.45	3.36	1.72
S	0.65	P_2O_5 0.38	—
Сумма Total	100.11%	100.25%	99.87%

Аналитик В. А. Молева.

Магматические формулы по Ф. Ю. Левинсону-Лессингу.

I. $6.14\ \overline{R}O : R_2O_3 : 5.41\ SiO_2$
$\alpha = 1.18$
$RO : R_2O = 41.6 : 1$

II. $5.13\ \overline{R}O : R_2O_3 : 5.41\ SiO_2$
$\alpha = 1.33$
$RO : R_2O = 24.1 : 1$

Характерным является для этой разности, не являющейся наиболее богатой в отношении содержания ильменита, все же значительное количество TiO_2, доходящее до 5%, и постоянное присутствие ванадия.

По магматической характеристике ильменитовое габбро массива Ажи может быть сопоставлено с рудными габбро и некоторыми пироксенитами ($\alpha = 1.25$).

В целях изучения закономерностей распределения титана и ванадия между главными породообразующими минералами титаново-содержащих габбро было произведено отделение при помощи жидкости Тулэ полевошпатовых компонентов от группы цветных и рудных минералов. В последней группе слабым магнитом была отделена смесь, в которую вошли ильменит, содержащий в твердом растворе магнитный железняк, а также отчасти титан-содержащий авгит. Таким образом в остатке был выделен характерный для ильменитового габбро титан-авгит, анализ которого помещается на вышеприведенной таблице.

Если принять некоторое незначительное количество TiO_2 соединенным с FeO в молекулу ильменита, присутствующего в виде механической смеси в титан-авгите, то все же является необычайно высоким содержа-

ние TiO_2 в титан-авгите из ажинской ильменитовой породы, превышающее, повидимому, все известные в литературе случаи.

Описанный в самое последнее время Диксон и Кеннеди оптически одноосный титан-авгит из Абердиншира, входящий в состав богатого сфеном плагиоклазового диопсидо-роговикового ксенолита из норита, содержит довольно значительное количество $TiO_2 = 5.72\%$. Интересен этот титан-авгит также высоким содержанием $Al_2O_3 = 14.29\%$.

Слабо магнитная фракция, в которой произошла концентрация ильменита, обладает, приблизительно, составом: 40% ильменита, 60% титан-авгита. В этой фракции произошла значительная концентрация титана и ванадия, как показывает следующий анализ, произведенный В. А. Молевой:

TiO_2	21.10%
FeO	29.65
Fe_2O_3	3.40
V_2O_5	0.42

Таким образом вероятно вхождение ванадия почти полностью в ильменитовую молекулу, с крайне незначительным участием его в метасиликатовой молекуле титан-авгита.

Представляется также заметной в составе основных образований Ажинского массива роль марганца, которые по сравнению с кислыми магматическими образованиями того же района являются заметно обогащенными окисью марганца.

Наблюдается заметная концентрация марганца в пироксеновой составной части; так:

Пироксенит содержит	0.36% MnO
Ильменитовое габбро содержит	0.22 „
Титан-авгит содержит	0.56 „

Представляет интерес в петрогенетическом отношении сопоставить ажинское ильменитовое габбро с теми толеитовыми породами Шотландии, которые, согласно исследованию Уокера (3), содержат в составе „residual liquid“ кристаллизующейся основной магмы значительное количество рудных образований с преобладанием ильменита, а также хлорофеита и стекла, аналогом которых в нашей породе служит комплекс хлорит-серпентин.

Сравниваемые типы содержат: плагиоклаза 25—40%; авгита — 25—40%; ильменита и титан-магнетита — 7—17%.

Значительную аналогию в петрологическом отношении обнаруживает сильно дифференцированный пироксенито-габбровый массив Ажи с габбровым массивом в Bükkebirge в Венгрии (4), в состав дериватов которого входят: титано-магнетитовые перидотиты, различных типов перидотиты, оливиновое, гиперстеновое и диаллаговое габбро, диоритовая серия, а также плагиоклазиты, аналоги которых входят также и в состав Ойротского месторождения.

Петрографический институт
Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
7 V 1934.

ON THE GEOCHEMISTRY OF TITANIUM AND VANADIUM IN WESTERN SIBERIA

(THE AZHINSK GABBRO COMPLEX OF OIROTIA)*

By P. LEBEDEV and A. LEBEDEV

(Communicated by Loewinson-Lessing, Member of the Academy, 7. V. 1934)

In view of the wide occurrence among the magmatic rocks of the Kuznetsk Alatau and the Norh Altai of granite intrusions with their metallogenic and geochemical peculiarities characteristic of acid magmas, considerable interest attaches to the region of the development of basic rock complexes with whose differentiation products are connected the possible types of concentration of the elements of the iron group as iron, titanium, vanadium, and others.

The Patyn massif, which has attracted in recent years the attention of Siberian explorers and the petrology of which has been elucidated by the surveys of the Altai-Kuznetsk Petrographic and Geochemical Expedition of the Academy of Sciences, is unquestionably of great interest in this respect. For the Patyn region is characterized by the development of a complex of various types of gabbro rocks accompanied by sill-like formations of titaniferous magnetite gabbros.

Another most interesting region from the standpoint of petrography is that of North Oirotia, where the Altai-Kuznetsk Expedition discovered during its surveys in the Aji mountain massif at the junction of the river Bia with its right tributary the Yshna a characteristic complex of basic and ultrabasic gabbro-formations, the pyroxenite ores, which are characterized by the presence of titanium and vanadium compounds. It is noteworthy that this same massif contains the Bostock manganese deposit (1) discovered by the Expedition in 1932.

The Azhinsk intrusive complex (2), which by its age is, presumably, connected with the magmatic activities of the Caledonian period also includes in its western area a whole series of basic and acid vein and sill formations. The parent rock here are the pyroxenite ores, which contain schlieric masses of ilmenite gabbros of considerable size.

I. Pyroxenite ores are a slightly modified but at the same time foliated rock consisting chiefly of large augite grains ($Cn_g = 45°$; $2v = \pm 56$), large formations of brown barkevikite hornblende ($Cn_g = 12—14°$, $2v = —84°$, pleochroism: np—light yellow; ng—brown) and ore formations.

Large ore grains—magnetite and pyrite—form large irregular segregations and are by their age the latest products of crystallyzation. The titaniferous magnetite crystals are usually most intimately associated with the chlorite-serpentine substance which is also one of the later magmatic differentiates.

II. Ilmenite gabbro. The next most characteristic rock of the complex is the gabbro rock that contains titanium in the form of ilmenite, which is an important constituent in the structune of this rock as one of its rock-forming minerals.

Macroscopically it is a massive medium-grained rock containing bluish-green plagioclase, black pyroxene, and abundant segregations of

* P. Lebedev, Petrographical and Geochemical Studies of the Kuznetsk Alatau and Altai, 1st issue. 1934.

ilmenite apparently containing an insignificant quantity of magnetite molecules in solntion.

Titanium-augite is found as large isometric granules with the constants: $2v = +50°$; $Cng = 49°$; $Ng - Np = 0.030 - 0.032$.

The characteristic form of plagioclase are elongated leucitoid crystals considerably saussuritized.

The ilmenite ores occur as large crystals either with cubic idiomorphic outlines or as irregular grains cementing other minerals. For the most part ilmenite is altered into leucoxene substance with skeletal remains of ilmenite (or with intergrowths of magnetite).

Ilmenite is a later mineral in the order of crystallization and is often associated with light greenish chlorite-serpentine of a radio-fibrous structure.

The accessory minerals are: apatite of two grain types: either as minute crystals usually embedded in augite or as large xenomorphic intergrowths filling the interstices of previously formed minerals with the exception of titaniferous minerals as the latest in the order of crystallization. Small quantities of quartz and secondary minerals associated with chlorite (epidote, actinolite) are also present.

A quantitative microscopic count of the minerals shows the titanium-augite content to be 42% on an average, that of ilmenite—about 7.0%.

A chemical analysis of the pyroxenite ore bodies (I) and the ilmenite gabbro (II) gave the following results (see table p. 296).

The magmatic formulae are according to F. Loewinson-Lessing.

I. $6.14\ \overline{R}O : R_2O_3 : 5.41\ SiO_2$ $\quad \alpha = 1.18$ $\quad RO : R_2O = 41.6 : 1$

II. $5.13\ \overline{R}O : R_2O_3 : 5.41\ SiO_2$ $\quad \alpha = 1.33$ $\quad RO : R_2O = 24.1 : 1$

This difference, although not the richest in respect of ilmenite content, is characterized by a considerable quantity of TiO_2 reaching up to 5% and the invariable presence of vanadium.

In respect of its magmatic characteristics the ilmenite gabbro of the Azhinsk massif can be compared with gabbro ores and some of the pyroxenites ($\alpha = 1.25$).

In order to determine the relationship of the distribution of titanium and vanadium among the chief rock-forming minerals of the titaniferous gabbros, the felspar components were separated by means of Toulet's solution from the group of coloured and ore minerals. A mixture consisting of ilmenite containing magnetic iron ore in solid solution and partly also titanium-augite was separated from this group by means of a weak magnet. Thus, titanium-augite characteristic of ilmenite gabbro was separated as residuum. Its analysis is given in the table.

Even if we allow that a certain insignificant quantity of TiO_2 combines with FeO into a molecule of ilmenite which exists as a mechanical admixture in titanium-augite, the content of TiO_2 in the titanium-augite of the Azhinsk ilmenite rock is exceptionally high and seems to exceed all values known in literature.

The optically uniaxial titanium-augite from Aberdeenshire quite recently described by Dixon and Kennedy a constituent of plagioclastic diopside xenolite rich in sphene, has a relatively high content of $TiO_2 = 5.72$. It is noteworthy that this titanium-augite has also a high content of $Al_2O_3 = 14.29$.

The weakly magnetic fraction in which the concentration of ilmenite took place is composed approximately of 40% of ilmenite and 60% of tita-

nium-augite. A considerable concentration of titanium and vanadium occurred in this fraction at is demonstrated by the following analysis performed by V. Moleva.

Ti_2O	21.10%
FeO	29.65
Fe_2O_3	3,40
V_2O_5	0.42

Thus we see that venadium enters almost wholly into the ilmenite molecule and that its participation in the metasilicate molecule of titanium-augite is very insignificant.

Manganese is also a rather important constituent of the basic rocks of the Azhinsk massif, which are in comparison with the acid rocks of this area considerably enriched in manganese oxide.

A marked concentration of manganese is observed in the pyroxene constituent:

Pyroxenes contain	0.36% MnO
Ilmenite gabbro contain	0.22 „
Titan augite „	0.56 „

It is interesting to compare from a petrogenetic standpoint the Azhinsk ilmenite gabbro with those tholeiite rocks of Scotland that 'according to Walker's investigations contain in the 'residual liquid' of the crystallizing basic magma a considerable quantity of ore bodies with a preponderance of ilmenite and also of chlorophaeite and glass. The chlorite-serpentine complex is their analogue in our rocks.

A comparison of the Azhinsk gabbro rocks of ilmenite type with the tholeiites of Central Scotland shows the content of plagioclase to be 25—40%, that of augite — 25—40%, that of ilmenite and titanium-magnetite — 7—17%.

There is a considerable anology from a petrographic standpoint between the considerably differentiated pyroxenite gabbro massif of Azhi and the gabbro massif of Bükkebirge in Hungary, whose derivatives consist of: titano-magnetite peridotites, peridotites of various types; olivine, hypersthene, and diallage gabbros, the diorite series and also plagioclasites whose anologues enter into the composition of the Oirotian deposits.

Petrographic Institute of the
Academy of Sciences. Leningrad.

Received
7. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Г. Д. Афанасьев. Матер. по петрограф. и геохим. Кузнецкого Алатау и Алтая, вып. I. G. Afanasjev. Petrographical and Geochemical Studies of the Kuznetsk Alatau and Altai, Ist issue [2] Детальное петрографическое исследование ажинского интрузивного и жильного комплекса будет помещено в Труд. Алтайско-Кузнецкой экспедиции Совета по изуч. произв. сил СССР, вып. 2. A detailed petrographical survey of the Azhinsk intrusive and vein complex will be published in the 2nd issue of the Bulletin of the Altai-Kuznetsk Expedition of the Council for the Study of the Natural Resources of the USSR. [3] F. Walker. The Mineral. Mag., 1930, vol. XXII, No 130, pp. 368—376 — Cl. N. Fenner. The Mineral. Mag., 1931, vol. XXII, No 134, pp. 539—560. [4] S. V. Szentpétery. Chemie der Erde, 1932, Bd. VII, H. 3, pp. 351—382.

ПЕТРОГРАФИЯ

З. НЕМОВА

РЕЗУЛЬТАТЫ ПЕТРОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩ ОСТРОВА САХАЛИНА

(*Представлено академиком Ф. Ю. Левинсон-Лессингом 11 V 1934*)

Настоящая статья является краткой предварительной сводкой петрографо-минералогических исследований песков и глин третичного возраста о. Сахалина.

Материал для исследования был собран районными геологами треста Сахалиннефть в следующих районах: промысел Лангери (правый берег р. Ыркры) геологом А. В. Щербаковым (западное побережье острова); Парамайский планшет — А. В. Щербаковым; северный участок Охинского планшета и западного крыла охинской антиклинали — Е. М. Смеховым и С. А. Скутиным (восточное побережье). Образцы взяты при геологической съемке из шурфов, частью специально заложенных, в результате чего получены полные геологические разрезы. Кроме этого материала исследованы образцы 3 скважин (31/10, 57/10 и 47/10) Охинского промысла. Всего исследовано 359 образцов, из них: из района Паромая 45 образцов, из района Лангери 42 образца, из района Охинского 50 образцов и из скважин 222 образца.

В результате геологических, литологических и отчасти палеонтологических исследований, вышеназванными геологами отложения были подразделены на различные свиты; моя задача заключалась в том, чтобы на основании петрографо-минералогического изучения пород дать признаки отличия различных свит, которые могли бы послужить для установления корреляции слоев.

Исследование велось следующим образом: образцы подвергались механическому анализу по методу Сабанина (навеска 5 г). Фракция 0.25—0.05 мм разделялась бромоформом для выделения тяжелых минералов (в некоторых случаях разделялась и фракция 0.05—0.01 мм). Полученная тяжелая фракция исследовалась иммерсионным методом. Изучение тяжелой фракции и дало главный материал для характеристики свит. Просмотр же легких фракций подтвердил высказанное ниже предположение о природе материнской породы, но не дал данных для корреляции пород и разделения их на отдельные свиты. Фракции более 0.25 мм и меньше чем 0.01 мм не внесли ничего нового.

В исследованных образцах следующие из тяжелых минералов являются „главными“: группа эпидота, роговая обманка, слюда, гранат, магнетит. Каждая выделенная геологами свита оказалась охарактеризованной определенной комбинацией и определенным количественным соотношением указанных минералов.

Другие минералы, встреченные изредка, как: турмалин, апатит, дистен, ставролит, андалузит, группа пироксена и другие, являются постоянными и в то же время характерными примесями; они дают возможность судить о материнской породе, а степень сохранности и окатанности некоторых из них позволяет делать предположение о расстоянии, на которое этот материал был перенесен. Так например, в образцах на всем протяжении разреза промысла Лангери (западный берег) встречены пироксены, иногда с сохранившимися гранями (диопсид, экстатит), что может служить указанием переноса лишь на небольшое расстояние.

Не имея возможности в этой краткой заметке привести полных таблиц с перечнем всех встреченных минералов, я ограничусь таблицами с указанием лишь характерных для каждой свиты минералов.

Промысел Лангери Колл. А. В. Щербакова	Нанивская свита		Эпидот
	Лангерийская свита		Эпидот, слюда
Парамайский планшет Колл. А. В. Щербакова.	Наднутовская свита		Роговая обманка от 65—70%, изредка эпидот и магнетит
	Нутовская свита		Роговая обманка . . 50% Эпидот . . . . . 39 Магнетит 11
	Эхабинская свита	Верхний отдел	Минералогически трудно различима
		Нижний отдел	Окислы железа, магнетит, изредка эпидот
Северный участок Охинского планшета и западное крыло охинской антиклинали Колл. Е. М. Смехова и С. А. Скутина	Нутовская свита		Роговая обманка . . 51% Эпидот . . . . . 39 Магнетит 10
	Эхабинская свита	Верхний отдел	Эпидот . . . . . 58% Роговая обманка . . 28 Магнетит 14
		Нижний отдел	Окислы железа, эпидот, магнетит
	Окобыкайская свита		Пропитанный окислами железа карбонат (остатки микрофауны), гранат

Минералогический анализ образцов пород из скважин, причем исследовались образцы до глубины 683 м с интервалом часто до 1 м, показал, что в их состав входят комбинации минералов окобыкайской свиты в таких же соотношениях, как и в приведенной выше таблице.

На основании изучения вышеприведенного материала, по ассоциации минералов, по преобладанию калиевого полевого шпата над плагиоклазом и присутствию андалузита, ставролита, тремолита и др. можно заключить, что в образовании осадочных толщ о. Сахалина приняла участие группа метаморфических пород — кристалических сланцев.

Поступило
11 V 1934.

ERGEBNISSE PETROGRAPHISCHER UNTERSUCHUNG VON SEDIMENTÄREN SCHICHTEN AUF DER INSEL SACHALIN

Von S. NEMOVA

(*Vorgelegt von F. Loewinson-Lessing, Mitglied der Akademie, d. 11. V. 1934*)

Vorliegender Aufsatz bietet eine kurze, vorläufige Zusammenfassung von petrographisch-mineralogischen Untersuchungen an Sanden und Lehmen tertiären Alters auf der Insel Sachalin.

Das benutzte Material war von Bezirksgeologen des Trustes „Sachalin-Naphtha" gesammelt in folgenden Bezirken: Werk Langeri (rechtes Ufer des Flusses Yrkra) vom Geologen A. Ščerbakov (westliches Küstengebiet der Insel); Poronai-Tafel von A. Ščerbakov; nördliches Gelände der Ocha-Tafel und des westlichen Flügels der Ocha-Antiklinale von E. Smechov und S. Skutin (östliches Küstengebiet). Die Proben wurden bei der geologischen Aufnahme zum Teil speziell dafür angelegten Schurfen entnommen, was zur Folge hatte, dass vollständige geologische Schnitte erhalten, wurden. Ausser diesem Material sind noch Proben aus drei Spalten (31/10, 57/10 und 47/10) der Ocha-Werke untersucht worden. Insgesamt wurden 359 Proben untersucht: aus dem Bezirk Poronai 45 Proben, aus dem Bezirk Langeri 42 Proben, aus dem Ocha-Bezirk 50 Proben und aus den Spalten 222 Proben.

Auf Grund dieser geologischen, lithologischen und zum Teil paläontologischen Untersuchungen wurden von den erwähnten Geologen die Ablagerungen in verschiedene Folgen eingeteilt; meine Aufgabe bestand darin, auf Grund petrographisch-mineralogischer Untersuchungen der Gesteine die Unterschiedsmerkmale der verschiedenen Folgen anzugeben, welche zur Ermittelung der Korrelation der Schichten dienen könnten.

Die Untersuchung wurde folgendermassen durchgeführt: die Proben wurden einer mechanischen Analyse nach dem Verfahren von Sabanin unterworfen (Einwage 5 g). Die Fraktion 0.25—0.05 mm wurde durch Bromoform geteilt zur Ausscheidung der schweren Minerale (in einigen Fällen wurde auch die Fraktion 0.05—0.01 mm aufgeteilt). Die erhaltene schwere Fraktion wurde mit der Immersionsmethode untersucht. Die Untersuchung der schweren Fraktion gab gerade das hauptsächliche Material zur Charakteristik der Folgen. Die Durchsicht der leichten Fraktionen jedoch bestätigte die untenstehende Voraussetzung über die Natur des Muttergesteines, gab aber keine Data für die Korrelation der Gesteine und ihre Aufteilung in einzelne Folgen. Fraktionen über 0.25 mm und unter 0.01 mm brachten nichts neues.

In den untersuchten Proben sind folgende schweren Mineralien die „hauptsächlichen": Epidotgruppe, Hornblende, Glimmer, Granat, Magnetit. Jede von den Geologen abgesonderte Folge erwies sich als durch eine bestimmte Kombination und ein bestimmtes quantitatives Verhältnis der genannten Mineralien charakterisiert.

Andere, selten anzutreffende Mineralien wie Turmalin, Apatit, Disten, Staurolith, Andalusit, Pyroxengruppe u. a., erwiesen sich als beständige und zugleich charakteristische Beimischungen; sie ermöglichen es, über das Muttergestein zu urteilen, und der Grad der Unversehrtheit und der Abrundung einiger von ihnen ermöglichen Vermutungen über die Entfernung, auf welche dieses betreffende Material hingetragen wurde. So werden, z. B., in den Proben auf der ganzen Strecke der Längschnittes des

Langeri-Werkes (Westküste) Pyroxene angetroffen, manchmal mit unversehrten Kanten (Diopsid, Entatit), was auf eine Forttragung blos auf geringe Entfernungen hinweist.

Da es mir unmöglich ist, in dieser kurzen Notiz vollständige Tabellen mit Verzeichnis aller gefundenen Mineralien zu bringen, beschränke ich mich auf eine Tabelle, welche blos die für jede Folge charakteristischen Mineralien enthält.

Werk Langeri Koll. A. Ščerbakow	Naniva-Folge		Epidot
	Langeri-Folge		Epidot, Glimmer
Poronai-Tafel Koll. Ščerbakov	Übernutow'sche Folge		Hornblende von 65—70%, selten Epidot und Magnetit
	Nutow'sche Folge		Hornblende . . . . 50% Epidot . . . . . 39 Magnetit 11
	Echabin-Folge	Oberer Teil	Mineralogisch schwer zu unterscheiden
		Unterer Teil	Oxyde von Eisen, Magnetit, selten Epidot
Nördlicher Teil der Ocha-Tafel und Ostflügel der Ocha-Antiklinale Koll. E. Smechow und S. Skutin	Nutow'sche Folge		Hornblende . . . . . 51% Epidot . . . . . 39 Magnetit 10
	Echabin-Folge	Oberer Teil	Epidot . . . . . 58% Hornblende . . . . . 28 Magnetit 14
		Unterer Teil	Eisenoxyde, Epidot, Magnetit
	Okobykai'sche Folge		Von Eisenoxyd durchtränktes Karbonat (Reste von Mikrofauna) Granat

Die mineralogische Analyse von Gesteinsproben aus den Spalten, wobei Proben bis zu einer Tiefe von 683 Meter mit Zwischenräumen oft bis zu 1 Meter untersucht wurden, zeigte, dass in ihrer Zusammensetzung Kombinationen von Mineralien der Okobykai'schen Folge in denselben Verhältnissen auftreten, wie in der obengegebenen Tabelle.

Auf Grund des Studiums des obenerwähnten Materials, gemäss der Assoziation der Mineralien, des Vorherrschens des Kali-Feldspates über den Plagioklas und der Anwesenheit von Andalusit, Staurolith, Tremolit u. a. lässt sich schliessen, dass an der Bildung der sedimentären Schichten der Insel Sachalin eine Gruppe metamorphischer Gesteine — kristallinischer Schiefer teilgenommen hat.

Eingegangen
d. 11. V. 1934.